



**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

# **РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

## **ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ II VOL.**

**ВВП. 4 (6) ISSUE**

**Декабрь 1965 December**

**ТАРТУ ★ TARTU**

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ II VOL.

ВЫП. 4 (6) ISSUE

Декабрь 1965 December

ТАРТУ ★ TARTU

# СОДЕРЖАНИЕ

стр.

## I. Общая тезисия

В.А. К о д о л о в. О возможности моделиро- вания в органической химии.....	11
--	----

## II. Эффекты строения

Е.А. Г у с е в а, Б.А. П о р а й - К о ш и ц Щелочный гидролиз некоторых слож- ных эфиров.....	19
--	----

Е.А. Г у с е в а, Б.А. П о р а й - К о ш и ц Константы ионизации некоторых амино- эфиров.....	29
---	----

Т.Н. Ч е п у р н а я, О.Ф. Г и н з б у р г. О гетеролизе углерод-углеродной связи.....	38
--	----

Г.С. И д л и с, О.Ф. Г и н з б у р г. Влия- ние температуры на скорость пре- вращения триарилметановых красите- лей в карбинольные основания.....	46
--	----

Г.С. И д л и с, О.Ф. Г и н з б у р г. О влиянии орто-заместителей на реак- ционную способность красителей груп- пы малахитового зеленого.....	54
--	----

В.П. М а м а е в, С.А. З а г у л я е в а, С.М. Ш е й н, А.И. Ш в е ц. Кине- тика реакции замещенных 2-хлорпири- мидинов с пиперидином в этиловом спирте.....	61
--	----

С.М. Шейн, В.П. Мамаев, О.А. Загуляева, А.И. Швец.  
Кинетика реакции 2-хлорпиридина и его замещенных с метилатом натрия в метиловом спирте..... 65

А.В. Туудметс, А.Э. Пильт.  
Влияние галогена на реакционную способность реактива Гриньяра.  
I. Исследование реакции n-пропил-магнийгалогенидов с пилаколином.. 68

А.В. Туулиметс. Влияние галогена на реакционную способность реактива Гриньяра. II. Изыскание количественных закономерностей..... 76

К.А. Макаров, А.Ф. Николаев  
О приложимости уравнения Гамметта для описания влияния заместителей на скорость взаимодействия гидроперекиси кумола с замещенными анилинами при полимеризации стирола. 86

### III. Эффекты среды

Ю.Л. Халдна, Р.К. Пюсс, Х.И. Куура. Исследование строения малых добавок 2-нитропропана в водных растворах серной кислоты.. 91

Л.М. Литвиненко, В.А. Савельева, В.Е. Кочкалда. Кинетика реакции ароматических аминов с п-нитробензолсульфобромидом в смесях нитробензола с бензолом..... 101



М.А. Мостославский, М.М. Шапкина. Применение метода пропорциональной чувствительности для расположения в ряд растворенных веществ по степени однородности их взаимодействия с большой серией растворителей.....	126
---	-----

Е.С. Рудаков, В.П. Третьяков. О сольватации основного и активированного состояний в сольвлизе трет.бутилхлорида.....	142
--	-----

#### IV. Механизмы реакции

Х.Х. Джаффа, Альберт Л. Миллер. Таутомерные превращения. УШ. Прямой спектрофотометрический метод (на англ. языке).....	177
--	-----

И.Г. Орлов, Ю.В. Моисеев, М.И. Винник, У.И. Хургин. Кинетика гидролиза пептидов в щелочах. I. Гидролиз глицил-глицина в водных растворах КОН.....	180
---	-----

И.Г. Орлов, Ю.В. Моисеев, Л.Н. Чебестарев, М.И. Винник. Кинетика гидролиза пептидов в щелочах. II. Гидролиз 2,5-дикеогиперазина в водных растворах КОН....	192
--	-----

И.Г. Орлов, Ю.В. Моисеев, М.И. Винник. Кинетика гидролиза пептидов в щелочах. III. Гидролиз глидинамида, лейцинамида и	
--	--

ацетилглицина в водных раство- рах КОН.....	202
И.Г. Орлов, Ю.В. Моисеев, М.И. Винник. Кинетика гидро- лиза пептидов в щелочах. IУ. Гидро- лиз глицил-Dl-лейцина и глицил- -Dl-валина в водных растворах КОН.....	211
И.Г. Орлов, Ю.В. Моисеев, М.И. Винник. Кинетика гидро- лиза пептидов в щелочах. У. Гидро- лиз глицил-Dl- $\alpha$ -аланина и гли- цил- $\beta$ -аланина в водных растворах КОН.....	218
И.В. Тальвик. Кинетика и механизм кислотного гидролиза сложных эфиров в воде. Ш. Влияние $\text{HCl}$ на спон- танный гидролиз $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ в воде.....	229

# C O N T E N T S

pp.  
(Summa-  
ries)

## 1. General Theory

V.I. K o d o l o v, About the Possibility of a Model in Organic Chemistry.....	18
---	----

## II. Structural Effects

E.A. G u s e v a, B.A. P o r a i - K o - s h i t s. Alkaline Hydrolysis Constants of Some Esters.....	27
E.A. G u s e v a, B.A. P o r a i - K o - s h i t s. Dissociation Constants of Some Aminoesters.....	37
T.J. T c h e p u r n a y a, O.F. G i n s - b u r g. On Heterolysis of Carbon- -Carbon Bonds.....	45
G.S. I d l i s, O.F. G i n s b u r g. The Temperature Dependence of Conversion Rates of Triarylmethane Dyes into Carbinole Bases.....	53
G.S. I d l i s, O.F. G i n s b u r g On Influence of Ortho-Substituents on Reactivity of Malachite Green Type Dyes.....	60
V.P. M a m a y e v, S.M. S h e i n, O.A. Z a g u l y a y e v a, A.I. S h v e t s. The Kinetics of the Reaction of the Substituted 2 - Chloropyrimidines with Piperi- din.....	64

S.M. Shein, V.P. Mamayev, O.A. Zagulyayeva, A.T. Shvets. The Kinetics of the Substituted 2-Chloropyrimidines with Methanolic Sodium Methoxide.....	67
A. Tuulmets, A. Pilt. The Depen- dence of the Reactivity of Grignard Compounds upon the Nature of Halo- gens. I. A Study of the Reaction of n-Propylmagnesium Halides with Pinacolone.....	75
A. Tuulmets. The Dependence of the Reactivity of Grignard Compounds upon the Nature of Halogens. II. A Search for Quantitative Relationships.	85
K.A. Makarov, A.F. Nikolayev. On Application of Hammett's Equation for Describing the Influence of the Substituents on the Rate of Reaction of Hydroperoxide Cumene with Substi- tuted Aniline under the Conditions of Styrene Polymerization.....	90

### III. Solvent Effects

J. Haldna, H. Kuura, R. Püss. The Behaviour of Small Amounts of 2-Nitropropane in Sulfuric Acid- Wa- ter Mixtures.....	99
L.M. Litvinenko, V.A. Savelo- va, V.J. Kotschkalda. The Kinetics of the Reaction of the Aromatic Amines with Para-nitro-ben- zenesulfonyl Bromide in the Mixtures of Benzene with Nitrobenzene.....	124

M.A. Mostoslavski, M.M. Shap- kina. The Application of the Pro- portional Sensitivity Method for Arrangement Solutes in the Degree of Their Similarity by Interaction with a Number of Solvents.....	140
E.S. Budakov, V.P. Tret'yakov. To the Solvation of Ground and Tran- sition States in the Solvolysis of t-BuCl.....	174
IV. Reaction Mechanisms	
H.H. Jaffe, Albert L. Miller. Tauto- meric equilibria. VIII. A Direct Spectroscopic Method. ....	177
I.G. Orlov, Y.V. Moiseyev, M.I. Vinnik, U.I. Khurgin. Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alka- li. I. Hydrolysis of Glycyl-Glycine in Aqueous Solutions of KOH.....	191
I.G. Orlov, Y.V. Moiseyev, L.N. Ohe- betarev, M.I. Vinnik. Kine- tics of Peptide Hydrolysis in Alkali. II. Hydrolysis of 2,5-Biketopiperazi- ne in Aqueous KOH Solutions.....	201
I.G. Orlov, Y.V. Moiseyev, M.I. Vin- nik. Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alkali. III. Hydrolysis of Glycine- amide, Lencynamide and N-acetylglucine in Aqueous Solutions of KOH.....	210
I.G. Orlov, Y.V. Moiseyev, M.I. Vin- nik. Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alkali. IV. Hydrolysis of Glycyl- -DL-leucyne and Glycyl-DL-valine in Aqueous KOH Solutions.....	217

I.G. O r l o v, Y.V. M o i s e y e v, M.I. V i n- n i k. Kinetics of Peptide Hydroly- sis in Alkali. V. Hydrolysis of Glycyl- -DL- $\alpha$ -alanine and Glycyl- $\beta$ - alanine in Aqueous KOH Solutions.....	228
I. T a l v i k. The Kinetics and Mechanism of the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Esters in Water. III. The Influence of LiCl on the Neutral Hydrolysis Of $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ and $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .....	233

# О ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.И. Кодолов

Институт химии Уральского филиала АН СССР  
г.Свердловск

Поступило 8 ноября 1965 г.

В последнее десятилетие особенно широкое развитие получило математическое моделирование самых разнообразных явлений. С помощью электромоделирования в настоящее время решены задачи описания процессов теплопередачи, диффузии, электролиза<sup>1</sup>.

При применении математического моделирования к описанию химических процессов возникают трудности из-за необходимости проведения большого объема работ по химической кинетике с целью нахождения таких кинетических параметров, как константы скорости реакций, концентрации, порядки реакций.

Значительно сокращает время исследования использование корреляционных уравнений, связывающих указанные кинетические параметры с внутренними характеристиками молекул<sup>2</sup>.

Широкое применение некоторых параметров корреляционных уравнений, например параметров Тафта, в химии наводит на мысль о связи этих величин с известными физически обоснованными параметрами.

В данной работе поставлена цель – нахождение взаимосвязи величин Тафта с параметрами из неравновесной термодинамики.

Известно, что "константы" из уравнений Тафта характеризуют заместители, проводимости, сопротивления. Под последними понимаются части молекулы, находящиеся между заместителями. Ряд этих величин имеют одинаковую физическую природу, например  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $\psi$  где  $\sigma$  – величина полярности заместителя,  $\rho$  – величина, характеризующая тип



и условия реакции и связанная с изменением полярности среды и реакционного центра<sup>3</sup>.

Так как

$$\Delta\chi \sim \gamma \Delta\sigma \quad (1)$$

а

$$\rho = \frac{46,1 \text{ в}^2}{2,3 RT} \Delta\sigma_z \quad (2)$$

где  $\Delta\chi$  — изменение электроотрицательности, а  $\Delta\sigma_z$  — изменение величины полярности реакционных центров, то, очевидно, величины  $\sigma$  и  $\rho$  являются функциями электроотрицательности. С другой стороны, известно, что указанные величины входят в уравнение изменения свободной энергии —

$$\Delta\Delta F = -2,3 RT(\sigma^* \rho) \quad (3)$$

следовательно должны быть безразмерными, относительными величинами, возможно, относительными электроотрицательностями.

Согласно теореме Онсагера состояние системы (молекулы), а следовательно, и элементов системы (заместителей и др. элементов) можно описать с помощью ряда независимых переменных. Этот ряд можно разделить на параметры двух типов:  $\alpha$  — связанные с изменением объема,  $\beta$  — связанные с изменением плотности, импульса и угловой скорости в зависимости от смысла конечного выражения<sup>4</sup>.

Если проанализировать величины, входящие в уравнение Тафта, то их можно также разбить на два типа:  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $\psi$  — величины, связанные с изменением электростатического взаимодействия,  $E_s$ ,  $\delta$  — величины, связанные с изменением геометрии элемента.

Поэтому было интересно показать возможность такой связи по физическому смыслу между  $\rho$  и  $\sigma$ ,  $\rho$ . Для этого проанализируем уравнение Кирквуда, записанное для —

$$\sigma\rho = \frac{C \mu \epsilon \cos \theta}{r^2} = C' \Delta \epsilon \cos \theta = \quad (4)$$

$$C'(t) \Delta(mV_z) = C'(t) \Delta(9w)$$

где  $C = \frac{I}{kTD_\epsilon}$ , угол  $\theta$  - угол между направлением вектора дипольного момента  $n$  и направлением  $r$  (возможно совпадение векторов  $n$  и вектора электростатического взаимодействия),  $\int \Delta \epsilon \cos \theta$  - момент силы,  $\Delta(mvr)$  - момент количества движения,  $J$  - момент инерции,  $\omega$  - угловая скорость,  $D_\epsilon$  - диэлектрическая постоянная,  $\mu$  - дипольный момент.

Таким образом при преобразовании уравнения после некоторых предположений (частные случаи) получаем, что величины  $\beta$  из соотношений Онсагера и величины  $\sigma, \rho$  по физическому смыслу идентичны.

Возможна аналогичная связь  $\alpha$  с константами Тафта -  $E_s, \delta$ .

В неравновесной термодинамике и в теории моделирования применяется уравнение Грина  $S$ , которое может быть записано

$$\varphi = \frac{1}{4\pi D_\epsilon} \int_V \frac{\rho dV}{r} - \frac{1}{4\pi D_\epsilon} \oint_S \frac{\varphi \cos \theta}{r^2} dS \quad (5)$$

где  $\rho$  - объемная плотность заряда,  $r$  - радиус (расстояние, на котором возможно действие электростатических сил),  $\theta$  - угол между векторами  $n$  и  $r$ ,  $\varphi$  - потенциал ( $^2/r$ ). Для того, чтобы привести  $\varphi$  из формулы Грина в сравнимую с уравнением (3) форму, необходимо умножить потенциал на заряд или изменение заряда данного элемента, и вместо интегральной записать в следующей форме -

$$\Delta \epsilon = C \frac{\Delta \epsilon' \Delta V}{V} - C \frac{\Delta \epsilon'' \cos \theta \Delta S}{r^2} \quad (6)$$

Сравнив второй член из формулы (6) с формулой Кирквуда, можно показать их идентичность, т.е.

$$\begin{aligned} Z\varphi \cos \theta &= \frac{Z\varphi \Delta \epsilon \cos \theta}{\Delta \epsilon} = \varphi^2 \Delta \epsilon \cos \theta = \\ &= \frac{e^2 \Delta \epsilon \cos \theta}{r^2} = \frac{e\mu \cos \theta}{r^2} \end{aligned} \quad (7)$$

**Изменение относительных объемов ряда заместителей  
и величины  $E_s$ .**

Замес- сти- тель	Объем колеба- ний $\frac{O}{A}$	Относитель- ное изме- нение объе- ма	$E_s$	Разница между рас- читанным и опытным $E_s$
H	7,2	0,2I	0,25 <sup>xxxx</sup>	0,04
CH <sub>3</sub>	36,8 <sup>x</sup> 37,2 <sup>xx</sup>	0 0	0 0	- -
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	39,3 <sup>x</sup> 50,0	-0,07 -0,34	-0,07 <sup>xxx</sup> -0,34 <sup>xxxx</sup>	- -
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50,0 <sup>x</sup> 58,0 <sup>xx</sup>	-0,34 -0,56	-0,36 <sup>xxx</sup> -0,56 <sup>xxxx</sup>	0,02 -
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	54,0 <sup>x</sup> 70,0 <sup>xx</sup>	-0,47 -0,88	-0,47 <sup>xxx</sup> -0,85 <sup>xxxx</sup>	- 0,03
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	95,0 <sup>x</sup> 117,0 <sup>xx</sup>	-1,58 -2,14	-1,54 <sup>xxx</sup> -2,14 <sup>xxxx</sup>	0,04 -
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C-	170,0 <sup>x</sup> 198,0 <sup>xx</sup>	-3,6 -4,4	-3,8 <sup>xxx</sup> -4,4 <sup>xxxx</sup>	0,02 -
CF <sub>3</sub>	78 <sup>x</sup>	-1,1	-1,16 <sup>xxx</sup>	0,06
CCl <sub>3</sub>	114 <sup>x</sup>	-2,06	-2,06 <sup>xxx</sup>	-
CBr <sub>3</sub>	130 <sup>x</sup>	-2,5	-2,43 <sup>xxx</sup>	0,07

x - относительное изменение объема, рассчитанного для сектора,

xx - относительное изменение объема, рассчитанного для сегмента,

xxx -  $E_s$  с составляющей гиперконъюгации,

xxxx - исправленное значение  $E_s$ .

если  $\Delta \ell \approx \eta$ .

При изменении объема колебаний некоторого заместителя по сравнению с объемом колебаний заместителя, взятого за стандарт, получим

$$\frac{\Delta \epsilon'_{cp} \Delta V}{V} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right) \quad (8)$$

Величину в скобках сравниваем с табличными значениями пространственных затруднений (табл. I). Это можно при предположении, что  $\Delta V, \Delta V_0$  и  $\Delta S, \Delta S_0$  очень малы и поэтому их можно записать  $\Delta V = \Delta V_0$ ,  $\Delta S = \Delta S_0$ , аналогично  $\Delta \epsilon' = \Delta \epsilon'_0 = \Delta \epsilon'_{cp}$ .

Вообще к решению можно подойти более точно. Однако, прежде необходимо определить метод расчета объема колебаний заместителей.

Расчет объема колебаний заместителей проводился при предположении, что данный заместитель занимает объем элемента тел вращения.

Например,  $\text{CH}_3$ - группа может занимать, по нашему мнению, объем шарового сектора и шарового сегмента (это не исключает ни в коей мере другие модели).

Из таблицы видно, что относительное изменение объема данного заместителя по сравнению со стандартным дает хорошее совпадение с эмпирическими величинами  $E_g$ .

Более точное решение уравнения Грина для заместителя должно предусматривать изменение объема колебаний, и, следовательно, искривление поверхности, от какого-то начального до действительного.

Поэтому должна существовать связь этого уравнения с уравнением из теории гибридной вязкости, которое может быть обобщено —

$$X = A \exp \left[ \gamma \left( \frac{V_s}{V_f} \right) + \frac{\epsilon_v^*}{RT} \right] \quad (9)$$

где  $X$  — любое свойство, характеризующее соединение или молекулу,  $A$  — коэффициент, приводящий к размерности

данного свойства,  $V_s$  - занятый объем,  $V_f$  - свободный объем, равный разности действительного объема и занятого,  $E_v^*$  - энергия активации, которая в ряде случаев приближается к энергии электростатического взаимодействия двух скользящих относительно друг друга молекул (аналогично для заместителя-энергия, связанная с торможением движения двух несвязанных близко расположенных в пространстве групп)<sup>7</sup>.

Занятый объем, очевидно, можно рассматривать, как объем колебаний при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, т.е. как сумму объемов составляющих-заместитель или молекулу-атомов.

Тогда уравнение Грина можно записать

$$E - E'_{CPR} \int_{V_{SR}}^{V_{KR}} \frac{dV}{V} - E'_{CPR} \int_{S_{SR} \rightarrow S_{KR}} \frac{\cos \theta dS}{S} \quad (10)$$

и затем подставив в уравнение Аррениуса, получим --

$$K = A f(E'_{CPR}) \left\{ \frac{V_{SR}}{V_{KR}} \left( \frac{S_{KR}}{S_{SR}} \right)^{f(\theta) \rho} \right\}^{\frac{1}{RT}} \quad (11)$$

при  $\rho = \frac{E'_{CPR}}{E'_{CPR}}$ .

Работа по расчету величин  $\sigma, E_s, \rho, \delta$  для ряда элементов, составляющих молекулу, продолжается.

### Л и т е р а т у р а

1. У.Карплис, Моделирующие устройства для решения задач теории поля, М. Из-во ИЛ., 1962.
2. В.А.Палы, Усп. химии, 30, 1069 (1961).

3. C.D. Ritchie, W.F.Sager, Progress in physical organic chemistry, v.2, pp.323-400, J.Wiley and Sons, N.-Y, London, Sydney, 1964.
4. С.де Гроот, П.Мазур, Неравновесная термодинамика, М., Из-во "Мир", 1964.
5. О.В. Тозони, Математические модели для расчета электрических и магнитных полей, 1964.
6. В.И. Кодолов, И.Ф.Х. (в печати).
7. P.B.Macedo, T.A.Litovitz, J.Chem.Phys., 42, 245(1965).

# About the Possibility of a Model in Organic Chemistry

V.I. Kodolov

Sverdlovsk Institute of Chemistry, Ural Filial of the  
U.S.S.R. Academy of Sci.,  
Sverdlovsk

Received November 8, 1965.

## S u m m a r y

The essence of the Taft's parameters is discussed in the terms of statistical thermodynamics.

It was shown that the  $\sigma$  values may be related to the Onsager's  $\beta$  - parameters. From <sup>the</sup> differential form of Grin's equation it was obtained that the second term of this equation coincided with Kirkwood's one and the first term corresponded to the function of  $E_s$ . An assumption was made that Grin's equation was related to the equation of viscosity.

The calculations of  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $E_s$ ,  $\delta$  values will be continued.



## ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ.

Е.А.Гусева, Б.А.Порай-Кошиц

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 25 сентября 1965 г.

С целью выяснения гидролитической стойкости описанных нами в предыдущих сообщениях <sup>(1,2)</sup> сложных эфиров, образованных уксусной, дифенилуксусной, бензиловой и I-фенилциклопентанкарбоновой кислотами, с одной стороны, и аминокспиртами алифатического и гетероциклического ряда с другой, была изучена скорость щелочного гидролиза их. Выбор этих объектов исследования определялся сходством их строения с физиологически-активными эфирами (например ацетилхолином и др.) принимающими участие в передаче нервного раздражения в организме. Определение констант скоростей реакции щелочного гидролиза этих эфиров может представить интерес с точки зрения соответствия между их строением и физиологической активностью.

Изучение кинетики гидролиза проводилось кондуктометрическим методом<sup>х)</sup>. Из-за плохой растворимости эфиров в воде, в качестве растворителя использовался водный этанол (42% весовых). Аминоэфиры применялись либо в виде свободных оснований, либо в виде солянокислых солей.

Общепринятым <sup>(3)</sup> является механизм щелочного гидролиза сложных эфиров, по которому разрыв происходит по связи кислот-ацил. Скорость реакции подчиняется уравнению второго порядка.

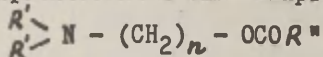
Константы скорости реакции были определены при трех температурах. В таблице I приведены полученные результаты.


---

х) Пользуясь случаем, приносим свою благодарность В.А.Пальму за помощь и консультации, полученные при выполнении этой работы.

Таблица I

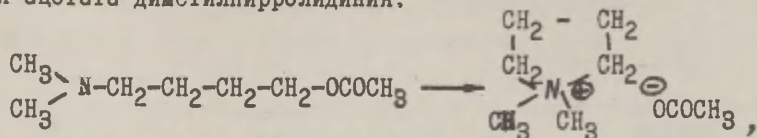
Константы скорости щелочного гидролиза сложных эфиров алифатических и аминокислот общей формулы



N	n	R'	R''	К л.м <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> · 10 <sup>2</sup> при				
				15°C	25°C	35°C	50°C	60°C
I.	2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		5,54	11,10	24,52	
2.	3	"	"	2,07	4,07	8,22		
3.	4	"	"	2,04	3,94		10,96	
4.	2	"	CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			3,11	9,34	15,03
5.	3	"	"			0,933	2,51	4,32
6.	4	"	"			0,542	1,81	3,06
7.	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"		0,959	1,84		
8.	2	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\   \\ CH_3 \end{array}$	 -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		50% за 10 дней			
9.	3	"	"		25% за 10 дней			
10.	4	"	"		10% за 10 дн.			
11.	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		3,92	8,24		

Из таблицы видно, что из трех серий эфиров (уксусной, дифенилуксусной и I-фенилциклопентанкарбоновой кислот) наибольшими константами скорости обладают производные уксусной кислоты. За ними следуют эфиры, образованные дифенилуксусной и, наконец, I-фенилциклопентанкарбоновой кислотой, гидролизующиеся чрезвычайно медленно. Во всех сериях с увеличением расстояния между аминогруппой и карбонильным углеродом, являющимся реакционным центром для атаки гидроксильной группы, скорость гидролиза падает (ср. константы для диметиламиноэтиловых и диметиламинобутиловых эфиров

соответствующих кислот). Сравнительно малое уменьшение константы при переходе от диметиламинопропилового эфира уксусной кислоты к диметиламинобутиловому эфиру ее можно объяснить повышением электропроводности исследуемых растворов вследствие побочной реакции циклизации образования ацетата диметилпирролидиния.



констатированного нами в специальных опытах и идентифицированного по температуре плавления пикрата (4).

Падение скорости щелочного гидролиза с увеличением длины метиленовой цепочки можно объяснить затуханием индуктивного влияния аминогруппы на карбонильный углерод.

Замена метильных групп этильными в аминогруппе эфира и, следовательно, увеличение его основности, (соединение 7 таблицы I) понижает константу скорости гидролиза примерно в два раза (по сравнению с соединением 4 таблицы I).

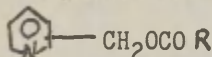
Замена дифенилуksусной кислоты более сильной бензиловой кислотой приводит к возрастанию константы скорости щелочного гидролиза соответствующего эфира (ср. аналогичные соединения II и 7 таблицы I). Это связано с механизмом реакции гидролиза, по которому успех ее определяется степенью поляризации карбонильной группы, прямо зависящей от силы кислоты.


В аминоалкиловых эфирах, благодаря наличию метиленовой цепочки, расстояние между азотом аминогруппы и карбонильным углеродом может принимать различные значения в зависимости от конфигурации молекулы. Чтобы закрепить расстояние между N и CO, нами были синтезированы и изучены эфиры тех же кислот и гетероциклических спиртов. В полученных эфирах расстояние между атомом азота и карбонильной группой менялось путем использования изомерных ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) оксиметилпиридинов.

В таблице 2 приведены результаты изучения кинетики щелочного гидролиза эфиров гетероциклических спиртов.

Таблица 2

Константы скорости щелочного гидролиза сложных эфиров пиридиновых спиртов общей формулы



№	Положение боковой цепи в пиридиновом кольце	R	К л.м <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> .10 <sup>2</sup> при					Примечание
			20°C	25°C	35°C	50°C	60°C	
I2	2	CH <sub>3</sub>	21,6					Для соединений I2-I4 приведены данные Симонетта и Фавини для водных растворов(5)
I3	3	"	26,6					
I4	4	"	31,7					
I5	2	CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		4,52	9,94	21,0		
I6	3	"		5,00	8,67	21,1		
I7	4	"		8,18	17,6	41,7		
I8	2						0,553	
I9	3	"					0,377	
I10	4	"					0,752	

Из этой таблицы видно, что наибольшими константами скорости гидролиза обладают, так же как и в случае алифатических спиртов, эфиры гетероциклических спиртов уксусной кислоты, затем следуют эфиры дифенилуксусной и, наконец, I-фенилциклопентанкарбоновой кислот.

Эфиры гетероциклических спиртов гидролизуются быстрее алифатических эфиров соответствующих кислот (ср. таблицу I с таблицей 2).

В противоположность алифатическим эфирам, во всех рядах эфиров пиридиновых спиртов с различными кислотами наблюдается возрастание констант скорости щелочного гидролиза.

ролиза с увеличением расстояния между азотом пиридинового кольца и реакционным центром — карбонильным углеродом.

Известно, что распределение электронной плотности в пиридиновом кольце<sup>(6)</sup> таково, что четвертый атом углерода имеет наибольший положительный заряд, второй — несколько меньший, и, наконец, третий обладает наименьшим зарядом. В соответствии с этим, имея в виду механизм реакции и индуктивное влияние положительно заряженных углеродных атомов пиридинового кольца на реакционный центр — углерод карбонильной группы эфира, следовало бы ожидать, что константы скорости реакции должны были бы падать в ряду  $\gamma, \alpha, \beta$ . Однако, на самом деле, как явствует из таблицы 2,  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры имеют равные или близкие константы скорости реакции. Это явление можно объяснить стерическими причинами, приводящими в случае  $\alpha$ -изомера, в котором боковая цепь близко расположена к атому азота пиридинового кольца, к экранированию реакционного центра (5,7-9).

На основании кинетических данных, по уравнению Аррениуса были вычислены энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Были вычислены также термодинамические параметры: энтальпия активации ( $\Delta H^*$ ), энтропия активации ( $\Delta S^*$ ), изменение свободной энергии активации ( $\Delta G^*$ ) по следующим расчетным формулам (10)

$$A = e \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

$e$  — основание натурального логарифма,  
причем множитель  $\frac{k \cdot T}{h} \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$

$$\Delta H^* = E_a - RT$$







$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$$

Кинетические и термодинамические параметры изучаемых эффектов приведены в таблице 3.



Таблица 3

Энергии активации, предэкспоненциальные множители, энтальпия и энтропия активации и изменения свободной энергии активации щелочного гидролиза сложных эфиров алифатических и гетероциклических спиртов.

№	Соединения	$E_a$	$GA$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta g^\circ$
I.	$(CH_3)_2N(CH_3)_2OCOCH_3$	11,42	7,1	10,8	-29,1	19,5
2.	$(CH_3)_2N(CH_2)_3OCOCH_3$	12,17	7,5	11,6	-27,3	29,8
3.	$(CH_3)_2N(CH_2)_4OCOCH_3$	11,14	(6,8)	(10,5)	(-30,5)	(19,6)
4.	$(CH_3)_2N(CH_2)_2OCOCH(C_6H_5)_2$	12,50	7,4	11,9	-27,7	20,2
5.	$(CH_3)_2N(CH_2)_3OCOCH(C_6H_5)_2$	13,31	7,4	12,7	-27,7	21,0
6.	$(CH_3)_2N(CH_2)_4OCOCH(C_6H_5)_2$	13,74	7,5	13,1	-27,3	21,3
7.	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2OCOCH(C_6H_5)_2$	11,87	6,7	11,3	-31,0	20,6
8.	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2OCOC(OH)(C_6H_5)_2$	13,53	8,5	12,9	-22,6	16,7
9.	 -CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> <sup>x</sup> )	9,46	6,40	8,8	-32,3	18,5
10.	 -CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> <sup>x</sup> )	11,43	7,9	10,8	-25,2	18,4
11.	 -CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> <sup>x</sup> )	12,13	8,5	11,5	-22,4	18,2
12.	 -CH <sub>2</sub> OCOCH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12,00	7,5	11,4	-27,3	19,6
13.	 -CH <sub>2</sub> OCOCH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10,93	6,7	10,3	-30,9	19,6
14.	 -CH <sub>2</sub> OCOCH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12,59	8,1	12,0	-24,5	19,3

х)  $GA, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ, \Delta g^\circ$  для соединений 9-11  
рассчитаны по данным Симонетта и Фавини (5).

Как видно из таблицы, энергии активации эфиров алифатических и гетероциклических спиртов близки и находятся в пределах 9,4 – 13,7 кк, причем энергии активации эфиров пиридиновых спиртов примерно на 1 кк ниже энергий активации эфиров алифатических спиртов. Энергии активации ацетатов алифатических и гетероциклических аминокислот ниже энергий активации соответствующих дифенилацетатов примерно на 1,0 – 0,5 кк.

Предэкспоненциальный множитель в ряду аминокислотных эфиров практически постоянен и находится в пределах 7,1 – 7,5. Следовательно, различие в константах скорости щелочного гидролиза этих эфиров осуществляется за счет различия в энергиях активации.

У эфиров пиридиновой серии наблюдается как изменение в предэкспоненциальном множителе, примерно на 2 единицы, так и энергий активации (9,4 – 12,6 кк). Изменения энтропии активации всех диметиламиноалкиловых эфиров близки (за исключением соединения I – и 3 таблицы 3).

Во всех рядах наблюдается линейная зависимость между изменением энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  и изменением энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$ .

Необходимо отметить, что в ряду диметиламиноалкиловых эфиров дифенилуксусной кислоты (соединения 4–6 таблицы 3) наблюдается постоянство значений энтропий активации при одновременном возрастании энтальпии активации. Согласно теории Лейдлера <sup>(II)</sup> о влиянии эффектов заместителей на термодинамические величины, такая закономерность чаще всего обуславливается индуктивным эффектом заместителя. В нашем случае таким заместителем является третичная аминогруппа, влияние которой на реакционный центр – карбонильный атом углерода – ослабляется с возрастанием расстояния между ними.

Для гетероциклических аминокислотных эфиров наблюдается отчетливый компенсационный эффект. Изменения энтропии активации компенсируются изменениями энтальпии активации при относительном постоянстве изменений свободной энергии активации. По аналогии с данными Лейдлера <sup>(II)</sup> для тер-



модинамических величин ионизационных процессов компенсационный эффект может быть приписан стерическим взаимодействием заместителей (особенно в о-изомерах) с реакционным центром, а также эффекту взаимодействия с растворителем.

В случае замены метильных групп этильными в аминокгруппе алкиламинового эфира (ср. соединения 7 и 4 таблицы 3) также наблюдается компенсационный эффект.

#### Л и т е р а т у р а

1. Б.А.Порай-Кошиц, И.Я.Квитко, И.В.Франковская, О.В.Фаворский, ЖПХ 37, № 5, 1081 (1964)
2. Л.М.Крыкова, С.П.Фрадкина, И.Я.Квитко, Б.А.Порай-Кошиц, О.В.Фаворский, ЖПХ 36, № 1, 159 (1965)
3. К.Ингольд "Механизм реакций и строение органических соединений". М.- 1959г. стр.605.
4. *K. Nakajima Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 1218 (1961).
5. *M. Simonetta, G. Favini. Gazz. chim. ital.* 84, 566 (1954).
6. *Longuet-Higgins. Trans. Faraday Soc.* 43, 87 (1947).
7. *L. Avedikian, J. C. Pazziaud. Compt Rend.* 249, 1222 (1954)
8. *J. Barrassin, H. Lumbroso. Compt. Rend.* 254, 863 (1962).
9. *P.R. Falkner, D. Herrison J. Chem. Soc.* 2148 (1962)
10. С.Глесстон, С.К.Лейдлер, Г.Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ГИИЛ 1948, стр.402.
11. *K. J. Laidler. Tras. Faraday Soc.* 55, 1725 (1959).

## Alkaline Hydrolysis of Some Esters.

E.A.Guseva, B.A.Porai-Koshits

Chair of Dyes, Leningrad Institute of Technology,  
Leningrad.

Received September 25, 1965.

### Summary

The kinetics of the alkaline hydrolysis of aminoesters obtained from acetic, diphenylacetic and 1-phenylcyclopentanecarboxylic acids and aliphatic alkylaminoalcohols with general formulae  $R_2N(CH_2)_nOH$  ( $n=2-4$ ) or heterocyclic alcohols with general formulae  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2OH$  (2, 3, 4) in aqueous ethanol (42% w/w) has been studied.

Conductometric technique for the rate measurements was used. The bimolecular rate constants  $K$  ( $\text{l.mole}^{-1}$ ,  $\text{sec.}^{-1}$ ) of the aminoesters obtained from aliphatic and heterocyclic alcohols are listed in Table 1 and Table 2

It is found that the esters obtained from aliphatic and heterocyclic alcohols and acetic acid are characterized by the higher rate constants, the rate constants for the esters obtained from diphenylacetic acid are comparably lower, and the hydrolysis of the esters obtained from the 1-phenylcyclopentanecarboxylic acid is extremely slow.

The esters obtained from heterocyclic alcohols are hydrolyzed faster than the esters obtained from aliphatic alkylaminoalcohols.

The increase of the distance between the amine group and the carbonyl carbon results in the decrease of the rate constants for all the series of alkylaminoesters, this phenomenon seems to be due to the reducing of the inductive influence.

While studying the esters obtained from heterocyclic alcohols quite different phenomenon is observed: the increase of the distance between the heterocyclic nitrogen and the carbonyl carbon ( $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ -isomers) results in the increase of the rate constants.

In the case of alkylaminealcoholic esters the decrease of the rate constants is due to the increase of activation energy; the preexponential factor remains constant. For the esters of heteroalcoholic series both the activation energies and preexponential factors change their values.

## КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АМИНОЭФИРОВ.

Б.А.Гусева, Б.А.Порай-Кошиц

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета,

Поступило 25 сентября 1965 г.

Для выяснения связи между физиологической активностью и строением ряда аминокэфиров, аналогов ацетилхолина, были синтезированы сложные эфиры уксусной, дифенилуксусной, бензиловой (дифенилоксиуксусной), 1-фенилциклопентанкарбоновой кислот и алифатических аминокспиртов типа  $R_2N(CH_2)_nOH$ , где  $n = 2-4$ <sup>(1)</sup>. Кроме того были получены также производные спиртов пиридинового ряда, в которых метильная группа расположена соответственно в  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -местах пиридинового кольца<sup>(2)</sup>.

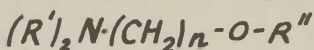
Известно<sup>(3)</sup>, что кислотно-основные свойства физиологически-активных эфиров оказывают влияние на прочность связи между медиатором и холинорецептором, а длительность пребывания вещества в организме связана со скоростью его гидролиза. Поэтому изучение кислотно-основных свойств синтезированных аминокэфиров и исходных для их синтеза спиртов и кислот является весьма существенным.

Кислотно-основные свойства исследованных соединений были изучены методом потенциометрического титрования и охарактеризованы константами ионизации самих соединений\* или (в случае аминов) их сопряженных кислот<sup>(4)</sup>.

Из-за низкой растворимости большинства исследованных соединений в качестве растворителя был использован наряду с водой водный этанол. Результаты определений приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица I

Показатели констант ионизации ( $pK_a$ ) аминокспиртов  
и аминоксифоров алифатического ряда, общей формулы

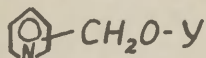


№ пп	$R'$	$n$	$R''$	$pK_a$ в воде	$pK_a$ в 42% этаноле	Примечание <sup>х)</sup>
1.	$CH_3$	2	H	9,15	9,05	
2.	"	3	"	9,30	9,25	
3.	"	4	"	9,55	9,50	
4.	$C_2H_5$	2	"	9,60	9,65	9,7 <sup>(5)</sup>
5.	$CH_3$	2	$COCH_3$	8,35	—	8,45 <sup>(7)</sup>
6.	"	3	"	9,0	8,80	9,27 <sup>(7)</sup>
7.	"	4	"	9,35	9,20	
8.	"	2	$COCH(C_6H_5)_2$	—	7,85	8,22 <sup>(6)</sup>
9.	"	3	"	—	8,55	
10.	"	4	"	—	9,10	
11.	$C_2H_5$	2	"	—	8,40	8,65 <sup>(6)</sup>
12.	$CH_3$	2	$CO(C_6H_5)$	—	8,40	
13.	"	3	"	—	8,50	
14.	"	4	"	—	8,95	
15.	$C_2H_5$	2	"	—	8,32	
16.	"	2	$CO(OH)(C_6H_5)_2$	—	8,30	8,68 <sup>(6)</sup>

х) В последнем столбце указаны значения  $pK_a$  для водных растворов, которые удалось найти в литературе, и номер литературной ссылки.

Таблица 2

Показатели констант ионизации ( $pK_a$ ) аминоксипиридинов в аминоксипиридинах пиридинового ряда, общей формулы



№№ пп	Положение боковой цепи в пиридиновом кольце.	Y	$pK_a$ в воде	$pK_a$ в 42% этанол
1.	$\alpha$ -	H	4,80	4,70
2.	$\beta$ -	"	4,95	5,0
3.	$\gamma$ -	"	5,45	5,15
4.	$\alpha$ -	$\text{COCH}_3$	3,85	3,80
5.	$\beta$ -	"	-	4,00
6.	$\alpha$ -	$\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-	3,35
7.	$\beta$ -	"	-	4,25
8.	$\gamma$ -	"	-	4,40
9.	$\alpha$ -	$\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$	-	3,55
10.	$\beta$ -	"	-	4,00
11.	$\gamma$ -	"	-	4,20
12.	$\alpha$ -	$\text{COO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-	3,60

Таблица 3

Показатели констант ионизации ( $pK_a$ ) кислот, исходных для синтеза сложных эфиров.

№№ пп	Кислота	$pK_a$ в воде	$pK_a$ в 42% спирте	Ссылка
1.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,75	5,25	(8)
2.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOOH}$	3,94	5,80	(9)
3.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$	3,04	4,30	(10)
4.	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$	-	6,55	



Из таблиц № 1 и № 2 видно, что кислотность и основность исследованных аминоспиртов и аминоэфиров мало отличаются при применении воды и водного этанола. Поэтому определение  $pK_a$  в ряду аминоэфиров можно с успехом вести в водном этаноле, если это почему либо невозможно сделать в водном растворе.

Для анализа основных свойств и сравнения их между собой все аминоспирты и аминоэфиры удобнее рассматривать как третичные амины с различными заместителями. Следует отметить, что основность третичных алифатических аминов примерно на пять порядков выше основности аминов пиридинового ряда.

Введение в качестве заместителя сложноэфирной группировки понижает основность третичной аминогруппы на один порядок по сравнению с аминоспиртами (ср. значения  $pK_a$ , приведенные в таблице № 1 для спиртов и эфиров, имеющих одно и то же число метиленовых групп. Аналогичное сравнение можно сделать и в таблице № 2). Это, вероятно, можно объяснить тем, что сложноэфирная группировка индуктивно понижает электронную плотность атома азота, а также и пространственным влиянием карбонильной группы, которая, участвуя в образовании внутримолекулярных комплексов, (6, II-13) действует в том же направлении.

С увеличением расстояния между атомом азота третичной аминогруппы и карбонилем (в случае сложных эфиров) или гидроксилем (в случае спиртов) эти эффекты падают и поэтому основность возрастает как в алифатическом, так и в гетероциклическом ряду, причем для алифатических аминов возрастание основности несколько заметнее, чем для гетероциклических (см. таблицы № 1 и № 2).

Сила кислот, применяемых для этерификации аминоспиртов, так же сказывается на основности аминоэфиров. Так, понижение основности наблюдается у эфиров производных относительно более сильной кислоты (ср. соединения 5, 8 и 12 таблицы № 1).

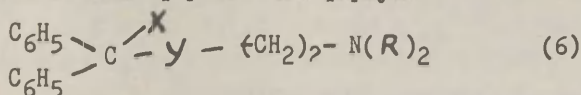
Строение алкильных радикалов, введенных в аминогруппу эфиров, также сказывается на основности этих веществ. Это



можно показать на примере диалкиламиноэтиловых эфиров дифенилуксусной и бензиловой кислот (см. таблицу № 4).

Таблица № 4

Показатели констант ионизации ( $pK_a$ ) диалкиламиноалкиловых эфиров общей формулы



№ пп	X	Y	R	$pK_a$
1.	H	CO-O	CH <sub>3</sub>	8,22
2.	H	CO-O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,65
3.	H	CO-O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8,43
4.	OH	CO-O	C H <sub>3</sub>	8,08
5.	OH	CO-O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,68
6.	OH	CO-O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	8,40
7.	OH	CO-O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8,35
8.	H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,08
9.	OH	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,10

Увеличение объема алкильных радикалов, стоящих у атома азота, повышает основность аминоэфира (ср. соединения 1 с соединением 2 и соединение 4 с соединением 5 таблицы № 4), что, вероятно, связано с большим электронодонорным эффектом этильной группы по сравнению с метильной. При дальнейшем увеличении объема заместителей начинают сказываться пространственные факторы, понижая основность атома азота аминоэфира (см. например, соединения 3, 6 и 7 таблицы 4). Отмеченная закономерность наблюдается как в ряду эфиров дифенилуксусной, так и бензиловой кислот. Наличие стерических затруднений, понижающих основность по сравнению с рассчитанной, отмечает также Хансен для диизопропилацетата<sup>(7)</sup>.

С целью выявления корреляции между индуктивными константами заместителей ( $\sigma^+$ ) и изученной основностью аминоспиртов и аминоэфиров, рассматриваемых как третичные амины,

мы попытались применить к ним уравнение Холла, справедливое для третичных алифатических аминов (7):

$$pK_a = -3,30 \sum \sigma^* + 9,61$$

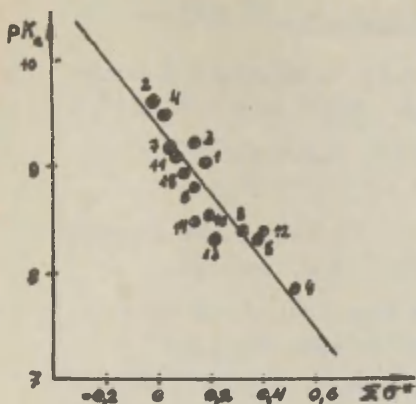
В литературе мы не нашли индукционных констант ( $\sigma^*$ ) для большинства исследованных нами заместителей. Поэтому нам пришлось их рассчитывать по закону затухания индукционного эффекта<sup>(14)</sup>, а так же по уравнению Холла и затем проверять сопоставлением вычисленных по этим расчетам значений  $pK_a$  с полученными экспериментально. В таблице № 5 приведены значения  $\sigma^*$ , рассчитанные нами различными способами, а также значения  $pK_a$  полученные экспериментально для всех изученных аминоэфиров и аминоспиртов.

Таблица № 5

Постоянные  $\sigma^*$  заместителей  $R''$  в аминоэфирах общей формулы  $(R')_2NR''$  и их  $pK_a$

№ пп	$R'$	$R''$	$\sum \sigma^*$	$pK_a$
I.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	0,197	9,05
2.	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	-0,003	9,65
3.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	0,07	9,25
4.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	0,025	9,50
5.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$	0,38 <sup>x)</sup>	8,35
6.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}_3$	0,136	8,80
7.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}_3$	0,05	9,20
8.	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,33	8,40
9.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,53	7,85
10.	$-\text{CH}$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,19	8,55
11.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,07	9,10
12.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCOC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,41	8,40
13.	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCOC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,21	8,32
14.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCOC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,146	8,50
15.	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_4\text{OCOC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,05	8,95

ПРИМЕЧАНИЕ: значение<sup>x)</sup> взято из литературных данных<sup>(7)</sup>



На графике представлена корреляция  $B^* - pK_a$

Полученные данные обрабатывались по методу наименьших квадратов и были найдены: коэффициент корреляции  $r = 0,880$ , константа чувствительности к индукционному эффекту заместителя  $\rho = -2,78$  и стандартное отклонение  $S = 0,26$ .

Выявить корреляцию  $B - pK_a$  для гетероциклических аминов не удалось, так как в литературе отсутствуют значения констант заместителей  $B$  для этой серии и не имеется данных о значениях  $pK_a$  для производных с двумя заместителями, одним из которых является метилольная группа.

#### В ы в о д ы:

1. Кислотно-основные свойства аминокэфиров алифатического и пиридинового рядов зависят от основности и кислотности исходных для их синтеза аминокспиртов и кислот.

2. Чем больше основность аминокспиртов, тем выше основность аминокэфиров; чем сильнее кислота, тем она ниже; чем больше разделены сложноэфирная и амино группы, тем выше основность аминокэфира.

3. Между индукционными константами заместителей  $B^*$  и значениями  $pK_a$  алифатических аминокэфиров и аминокспиртов существует корреляция, выражающаяся прямой линией с углом наклона,  $t_g$  которого равен  $-2,78$ ,

## Л и т е р а т у р а

1. Л.М.Крюкова, С.П.Фрадкина, И.Я.Квитко, Б.А.Порай-Кошиц, О.В.Фаворский, ЖПХ 38, № 1, 159 (1965)
2. Б.А.Порай-Кошиц, И.Я.Квитко, И.В.Франковская, О.В.Фаворский, ЖПХ 37, № 5, 1081 (1964)
3. С.Г.Кузнецов, С.Н.Голиков, "Синтетические атропиноподобные вещества" Медгиз - 1962, стр.146.
4. А.Альберт, Е.Сержант, Константы ионизации кислот и оснований. Изд. "Химия" Л-1964, стр.13.
5. *J. L. Hall, J. F. Fisher. Proc. West. Vir. Acad. Sci.* 34, 85 (1962)
6. С.Г.Кузнецов, Е.В.Рогинская, ЖОХ 33, № 5, 1570, (1963).
7. *B. Hansen. Acta Chem. Scand.* 16, № 8, 1927 (1962)
8. Справочник химика т.Ш М-1964, стр.503
9. Там же, стр.58
10. Там же, стр.496
11. *W. Davis, W. Ross. J. Chem. Soc.* 3056, (1950)
12. *E. Schatzle, H. Urbeim. Experientia* 17, 350 (1961)
13. С.Г.Кузнецов, Е.В.Рогинская, ЖОХ 32, 2026 (1962)
14. В.А.Пальм, Усп.хим. 30, В.9, 1069 (1961)

# Dissociation Constants of Some Aminoesters

E.A.Guseva, B.A.Porai-Koshits

Chair of Dyes, Leningrad Institute of Technology,  
Leningrad

Received September 25, 1965.

## S u m m a r y

The pKa values for ethers of acetic, diphenylacetic and 1-phenylcyclopentanecarboxylic acids and aliphatic aminoalcohols with general formulae  $R_2N(CH_2)_nOH$  ( $n=2-4$ ) or heterocyclic alcohols with general formulae  $\begin{smallmatrix} O \\ | \\ N \end{smallmatrix} -CH_2OH$  ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) are obtained by means of the potentiometric titration technique. The titration runs are carried out both in the aqueous medium and in the aqueous-ethanolic one.

The acidic-basic properties of the aminoethers of the aliphatic and pyridine series depend a) on the basic and acidic strengths of aminoalcohols and acids used for their synthesis and b) on the structure of the aminoethers.

It has been found that the higher is the basicity of the aminoalcohol, the higher is the basicity of the corresponding aminoethers; the higher is the acidity of the acid, the lower is the basicity of the corresponding aminoether. If the number of the methylenic groups in the aminoether molecule increases, the basicity of the aminogroup increases too.

The correlation of the pKa values for the aliphatic aminoalcohols and aminoethers with  $\sigma^*$  constants is found ( $\rho^* = 2.78$ ,  $r = 0.880$ ).

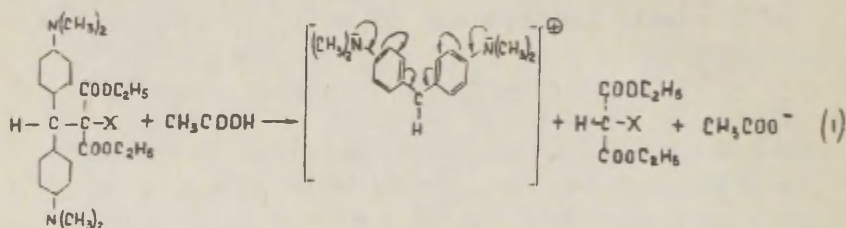
# О ГЕТЕРОЛИЗИСЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ

Т.Я.Чепурная, О.Ф.Гинабург

Ленинградский Технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило 2 октября 1965г.

Как известно, органические соединения, содержащие поляризованные углерод-углеродные связи, могут подвергаться ацидолизу в органических кислотах <sup>1-5</sup>. Нами была изучена скорость ацидолиза 4,4'-бис(диметиламино)-бензгидрил-нитромалонового эфира (I) и 4,4'-бис(диметиламино)-бензгидрид-нитрозомалонового эфира (II) в 98% уксусной кислоте, протекающего по уравнению:



X: I-NO<sub>2</sub>; II-NO;

За ходом ацидолиза мы следили по увеличению концентрации бис(4'-диметиламинофенил)-метил катиона в раство-



ре на основании спектрофотометрических измерений. Оказалось, что соединения I и II в уксусной кислоте уже при комнатной температуре полностью распадаются на ионы.

Процесс ацидолиза описывается кинетическим уравнением первого порядка. Сравнение полученных данных (табл. 1) показывает, что константа скорости соединения I меньше, чем константа скорости соединения II. Таким образом, в уксусной кислоте электроноакцепторный характер нитрозогруппы в значительной степени усиливается, вероятно, благодаря ее протонизации.

Таблица 1

Константы скорости ацидолиза в уксусной кислоте 4,4'-бис(диметиламино)-бензгидрил-нитромалонового эфира (I) и 4,4'-бис(диметиламино)-бензгидрил-нитрозомалонового эфира (II)

№ п/п	Соединение	K · 10, мин <sup>-1</sup>					
		20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	I	0.15	0.51	0.65	1.25	2.48	4.74
2	II	1.92	5.71	7.02	12.05	-	-

Зависимость константы скорости ацидолиза от температуры для соединений I и II удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Значения энергии активации приведены в табл. 2.

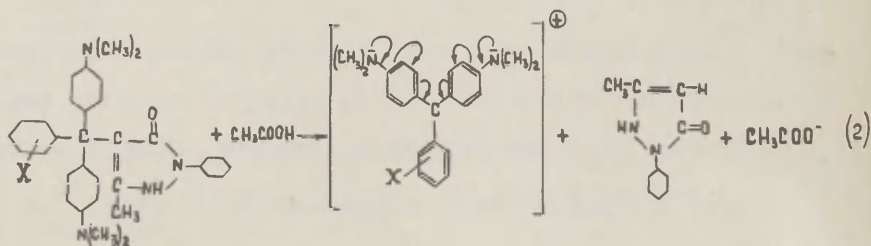
Таблица 2

Энергии активации ацидолиза в уксусной  
кислоте

№ п/п	Соеди- нение	Е ккал	lg A
1	I	25.46	17.27
2	II	22.17	16.41
3	III	27.24	17.64
4	IV	26.59	16.85
5	V	29.61	18.44
6	III	20.20 <sup>*)</sup>	-

\*) в смеси уксусная кислота - бензол (54:46)

В 98% уксусной кислоте была изучена также скорость ацидолиза продуктов конденсации некоторых тетраметил-диаминотрифенилкарбинолов с 1-фенил-5-метил-пиразолом-5 (соединения III - VIII). Ацидолиз этих веществ протекает по уравнению 2:



X: III - H; IV - n-CH<sub>3</sub>; V - m-OCH<sub>3</sub>; VI - n-Br; VII - m-Br; VIII - n-Cl;

Полученные данные показывают, что уравнение Гаммета пригодно для описания влияния заместителя X, находящегося в фенильном ядре, не содержащем диметиламино-группу, на скорость ацидолиза этих соединений (рис.1).

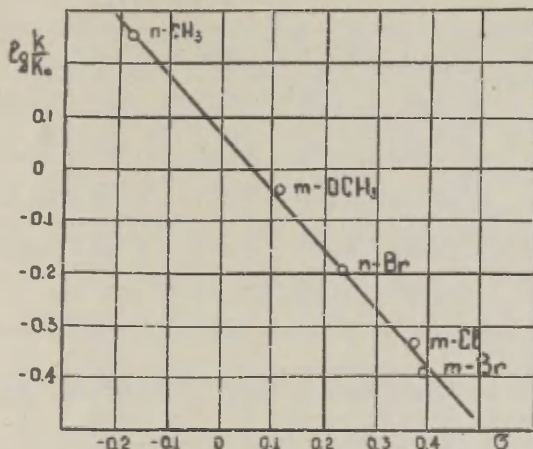


Рис. 1. Зависимость  $\lg k/k_0$  от  $\sigma$  -Гаммета для реакции ацидолиза в 98% уксусной кислоте продуктов конденсации тетраметилданино-трифенилкарбинолов с 1-фенил-3-метил-пиразолом-5 при  $40 \pm 0.1^\circ$ ;  $\rho = -1.11$ ;  $r = 0.98$ .

Для соединений III, IV и V были определены константы скорости в интервале температур  $40-60^\circ$  (табл.3). Изменение константы скорости с температурой удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Вычисленные энергии активации приведены в табл. 2.

Таблица 5

Константы скорости ацидолиза в уксусной кислоте  
продуктов конденсации тетраметилдиаминотрифенил-  
карбинолов с 1-фенил-3-метил-пиразолоном-5

№ п/п	Соеди- нение	К. $10^2$ , мин <sup>-1</sup>				
		40°	45°	50°	55°	60°
1	III	0.81	1.62	3.20	6.19	11.72
2	IV	1.45	2.79	5.31	9.91	18.07
3	V	0.74	1.55	5.19	6.42	12.65
4	III*)	5.39	9.27	14.86		

\*) в смеси уксусной кислоты и бензола (54:46).

При исследовании процесса ацидолиза соединения III в смеси бензол-уксусная кислота мы обнаружили зависи-  
мость константы скорости от состава растворителя (рис. 2).  
Из рассмотрения рис. 2 следует, что наибольшая величина  
константы скорости наблюдается в смеси, содержащей 45%  
(весовых) уксусной кислоты.

Скорость ацидолиза соединения III в смеси, содер-  
жащей 54% уксусной кислоты была изучена в интервале от  
40 до 50°. Найденная величина энергии активации про-  
цесса ацидолиза в этих условиях оказалась на 7 ккал  
меньше, чем энергия активации ацидолиза этого соеди-  
нения в 98% уксусной кислоте (табл. 2).

В нитробензоле соединения I и II подвергаются диссоциации, которая сопровождается образованием 4,4'-(тетраметилдиамино)-дифенилметил катиона. При 40° констан-

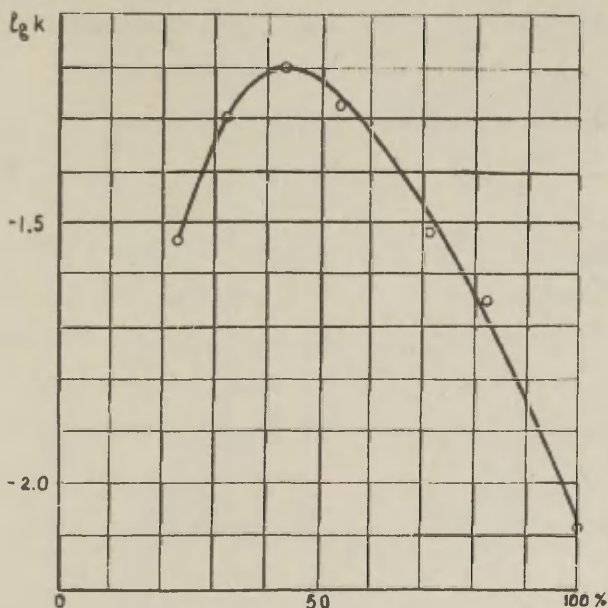


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от содержания уксусной кислоты в смеси бензол-уксусная кислота для 4,4'-бис(диметиламино)-трифенил-(1-фенил-3-метил-пиразолон-5-ил-4)-метана при  $40 \pm 0,1^\circ$ .

та равновесия для соединения I равна  $2,6 \cdot 10^{-7}$ , а для соединения II -  $1,4 \cdot 10^{-7}$ , причем равновесие устанавливается примерно через полтора часа с момента приготовления раствора.

### Литература

1. О.Ф.Гинзбург, Уч.зап. Латв.Гос.ун-та, 15, 99 (1957).
2. М.М.Шемякин, И.А.Редькин, ЖОХ, 2, 1142 (1941).
3. H.Hellman, G.Opitz, Ann., 604, 2M (1957).
4. R.Fosse, Bull.Soc.Chim., 5, 1080 (1908).
5. R.Fosse, Ann.Chim., 18, 400 (1909).



# On Heterolysis of Carbon-Carbon Bonds

T.J.Tchepurnaya, O.F.Ginsburg

Leningrad Institute of Technology, Leningrad

Received October 2, 1965

## SUMMARY

The rate constants ( $\text{min}^{-1}$ ) of carbon-carbon bond acidolysis condensation products of arylcarbinols with compounds containing mobile hydrogen atoms are determined spectrophotometrically.

From the data obtained activation energies are calculated. The Hammett equation may be used for the explanation of the substituent influence on the acidolysis process.

The dissociation constants of 4,4'-bis (dimethylamino)-benzhydryle nitromalonate ester (I) and 4,4'-bis (dimethylamino)-benzhydryl nitrosomalonic ester (II) have been found in the nitrobenzene solution.

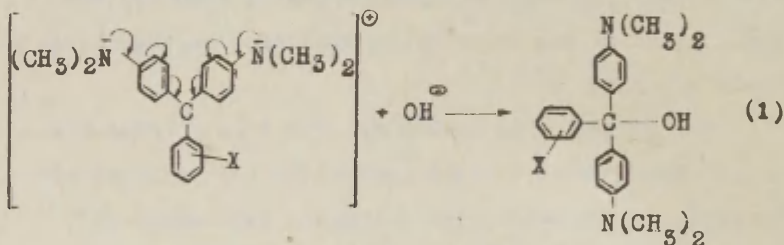
# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИАРИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КАРВИНОЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ

Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский Технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило 2 октября 1965 г.

В предыдущем сообщении <sup>1</sup> было показано, что соотношение Гаммета пригодно для описания влияния большой группы заместителей на скорость процесса образования аминотриарилкарбинолов, протекающего по уравнению:



Изучив в дальнейшем скорость образования карбинолов из красителей, содержащих в качестве заместителя X п-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и п-NH<sub>2</sub> группы, мы нашли, что электронодонорный эффект этих заместителей значительно больше, чем можно ожидать, исходя из значений σ-Гаммета. Более пригодными оказались константы Брауна и Окамото <sup>2,3</sup> (рис. 1 кривая I, ρ<sup>+</sup>=0.452, γ=0.975, α=0.08).

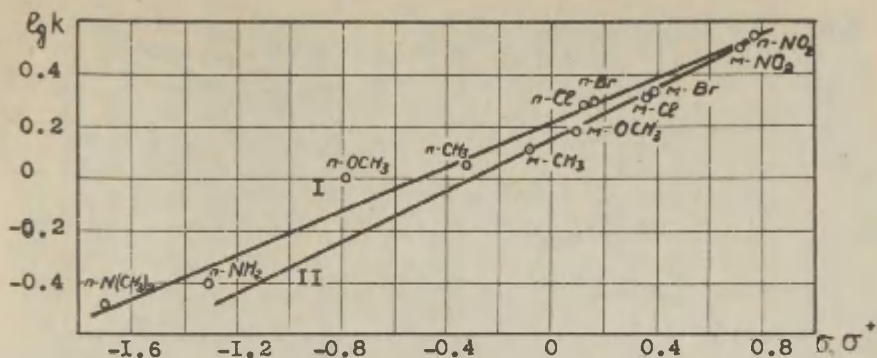


Рис. 1. Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma^+$ -Врауна и Окамото (I) и  $\sigma$ -Гаммета (II) для реакции образования карбинолов в водных растворах из красителей группы малахитового зеленого.

На рис. 1 представлена также зависимость  $\lg k$  мета-производных от  $\sigma$ -Гаммета (кривая II,  $\rho_M = 0.51$ ,  $\gamma = 0.995$  и  $\varepsilon = 0.021$ ). Следует заметить, что все точки для паразаместителей лежат несколько выше кривой II. Это свидетельствует о том, что в изученной реакционной серии влияние прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром меньше, чем в стандартной серии Врауна и Окамото. Применяя уравнение Якаго и Цуно <sup>4,5</sup>, мы нашли, что для данной реакции оно имеет вид:

$$\lg k - \lg k_0 = 0.51(\sigma + 0.72\sigma_C^+) \quad (2)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $\lg k$  от  $\sigma + R\Delta\sigma_C^+$ , при этом  $\rho = 0.51$ ,  $\gamma = 0.990$ ,  $\varepsilon = 0.027$ .

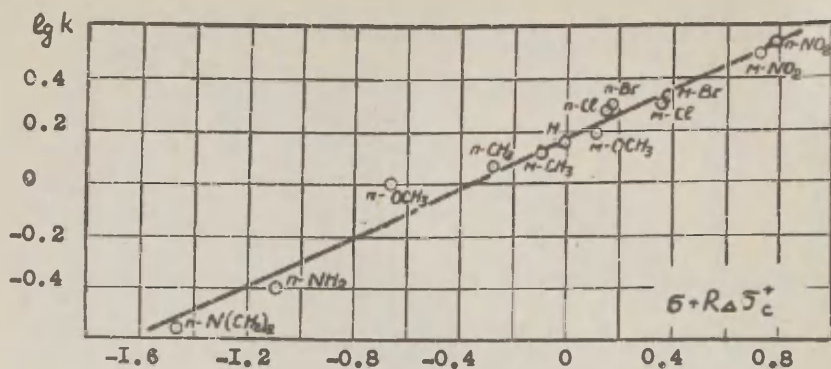


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma + R\rho\sigma_c^+$  в реакции образования карбинолов из красителей группы малахитового зеленого.

Таким образом, для описания влияния заместителей на скорость образования аминотриарилкарбинолов необходимо использовать уравнение Гаммета в его модифицированной форме.

Нами было изучено влияние температуры на скорость реакции (1) в интервале от  $10^\circ$  до  $40^\circ$ . Кинетические исследования проводились спектрофотометрическим методом. Константы скорости найдены с точностью  $\pm 2\%$ . Полученные результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что характер и положение заместителя заметно сказывается как на значении энергии активации, так и предэкспоненциального множителя. На рис. 3 нанесены параметры уравнения Аррениуса реакции образования карбинолов из различных красителей группы малахитового зеленого. Из рассмотрения этого рисунка следует, что между изменением вели-

Таблица I.

Бимолекулярные константы  $k$  /л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup> / скорости превращения  
производных малахитового зеленого в карбинольные основания.

№ п/п	Заместитель X	$k_{10}$	$k_{15}$	$k_{20}$	$k_{25}$	$k_{30}$	$k_{35}$	$k_{40}$	$E$ ккал/моль	$\lg A$
1.	H	0.60	0.94	1.44	2.17	3.24	4.75	6.90	14.30	10.82
2.	п-NO <sub>2</sub>	1.78	2.54	3.55	4.93	6.80	9.20	12.40	11.38	9.04
3.	м-NO <sub>2</sub>	1.53	2.21	3.15	4.42	6.19	8.50	11.85	11.85	9.33
4.	п-Cl	0.87	1.29	1.80	2.72	3.90	5.47	7.65	12.77	9.80
5.	м-Cl	0.95	1.41	2.02	2.88	4.08	5.69	7.87	12.40	9.56
6.	п-Br	0.89	1.33	1.93	2.77	3.96	5.52	7.71	12.64	9.72
7.	м-Br	1.00	1.47	2.10	2.99	4.21	5.82	8.00	12.20	9.41
8.	п-CH <sub>3</sub>	0.47	0.75	1.16	1.78	2.72	4.04	5.96	14.88	11.16
9.	м-CH <sub>3</sub>	0.54	0.85	1.31	2.00	3.02	4.46	6.65	14.66	11.06
10.	п-OCH <sub>3</sub>	0.36	0.63	1.00	1.54	2.45	3.62	5.43	15.50	11.56
11.	м-OCH <sub>3</sub>	0.67	1.03	1.56	2.31	3.41	4.93	7.06	13.80	10.48
12.	п-NH <sub>2</sub>	0.13	0.23	0.39	0.65	1.07	1.70	2.70	17.60	12.72
13.	п-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.10	0.17	0.26	0.41	0.64	0.97	1.47	15.51	10.98

чин  $E$  и  $\lg A$  для ряда соединений существует линейная зависимость. Связь между параметрами уравнения Аррениуса для красителей, не содержащих нитро- и амино-группы, выражается формулой:

$$E = -2.35 + 1.55 \lg A \quad (3)$$

Коэффициент корреляции равен 0.999, изокINETическая температура равна  $550^{\circ}\text{K}$ . Как показал анализ экспериментальных данных, произведенный в соответствии с

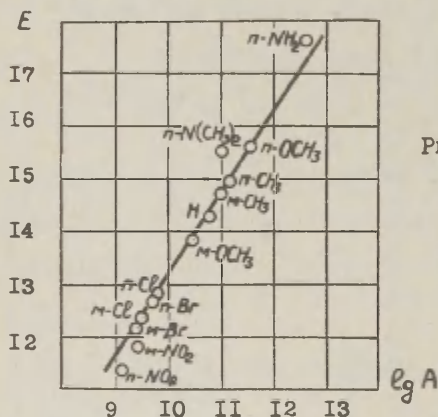


Рис. 3. Зависимость  $E$  от  $\lg A$  в ряду малахитового зеленого.

указаниями, содержащимися в работах Петерсена с сотрудниками <sup>6</sup>, Брауна <sup>7</sup>, Малавского <sup>8</sup>, в изученной реакционной серии имеет место компенсационный эффект <sup>9</sup>.

Для красителей, содержащих в качестве заместителей  $p\text{-NO}_2$  и  $m\text{-NO}_2$  группы, величине  $A$  соответствует несколько меньшее значение  $E$ , чем это можно ожидать, исходя из уравнения (5). Для красителей, у которых  $X$  или  $p\text{-N(CH}_3)_2$  или  $p\text{-NH}_2$  наблюдается обратная картина.



В недавно опубликованной работе Петерсен<sup>10</sup> показал, что для определения изокинетической температуры более правильно использовать зависимость  $\lg \frac{k}{T}$  от  $1/T$ . Построив график в этих координатах, мы нашли, что 9 кривых из 13-ти пересекаются в одной точке, соответствующей изокинетической температуре 330°К. Исключение составляют нитро- и amino-производные. Следовательно, обработка экспериментальных данных и по этому методу подтверждает наличие изокинетического соотношения.

Анализ данных, приведенных в табл. 1 показал, что если не учитывать красителей, содержащих п-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и п-NH<sub>2</sub>-группы, то уравнение Гаммета приблизительно с одинаковой точностью соблюдается при всех изученных температурах. Изменения значения  $\rho$  с температурой представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Корреляция  $\lg k$  с константами  $\sigma$ -Гаммета.

$\rho$  - наклон,  $\gamma$  - корреляционный коэффициент,  
 $\delta$  - средне-квадратичное отклонение.

Температура, °C	$\rho$	$\gamma$	$\delta$
10	0.619 $\pm$ 0.014	0.997	0.015
15	0.554 $\pm$ 0.014	0.997	0.014
20	0.500 $\pm$ 0.016	0.995	0.017
25	0.466 $\pm$ 0.020	0.992	0.022
30	0.404 $\pm$ 0.019	0.993	0.020
35	0.359 $\pm$ 0.016	0.988	0.017
40	0.315 $\pm$ 0.023	0.988	0.025

Зависимость  $\rho$  от температуры, полученная по методу наименьших квадратов, выражается формулой:

$$\rho = -2.51 + 4.048/2.3 \text{ R.T} \quad (4)$$

Изокинетическая температура, вычисленная по формуле (4), равна 350°K. Отклонение от приведенного выше значения объясняется тем, что при выводе формулы (4) были использованы и экспериментальные данные, полученные для нитропроизводных.

#### Литература

1. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург, настоящий сборник, II, вып.1, 106. (1965).
2. H.C.Brown, Y.Okamoto, J.Am.Chem.Soc., 80, 4979 (1958).
3. Y.Okamoto, H.C.Brown, J.Org.Chem., 22, 485 (1957).
4. Y.Yukawa, Y.Tsuno, Bull.Chem.Soc.Japan, 32, 965 (1959).
5. Y.Yukawa, Y.Tsuno, Bull.Chem.Soc.Japan, 32, 971 (1959).
6. R.C.Petersen, J.H.Markgraf, S.D.Pose, J.Am.Chem.Soc., 83, 3819 (1961).
7. R.F.Brown, J.Org.Chem., 27, 5024 (1962).
8. M.Malawski, Roozn.Chem., 58, 137 (1964).
9. J.E.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, N.-Y. - London, 1965.
10. R.C.Petersen, J.Org.Chem., 29, 5155 (1964).

The Temperature Dependence of Conversion  
Rates of Triarylmethane Dyes into  
Carbinol Bases

G.S.Idlis, O.F.Ginsburg  
Leningrad Institute of Technology  
Leningrad

Received October 2, 1965.

S u m m a r y

The Yukawa-Tsuno equation satisfactorily describes the substituent influence upon the carbinol bases formation from the Malachite Green type dyes.

The temperature dependence of rates of carbinol formation has been investigated. The compensation effect is established to occur in this reaction series. The Arrhenius equation is formulated as:

$$E = -2.33 + 1.53 \lg A$$

О ВЛИЯНИИ ОРТО-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА  
РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КРАСИТЕЛЕЙ  
ГРУППЫ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕННОГО

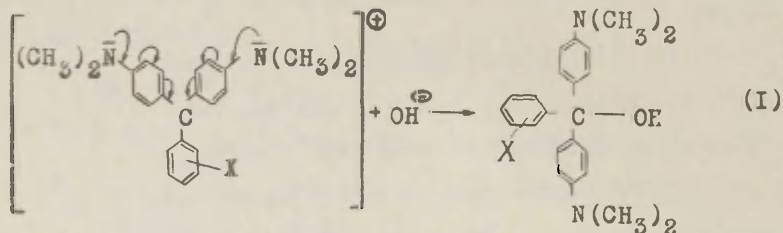
Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский Технологический институт

им. Ленсовета

Поступило 2 октября 1965 г.

Влияние заместителей, находящихся в орто-положении к центральному углеродному атому, на скорость образования аминотриарилкарбинолов было изучено в работах Жилуа<sup>1</sup> и Сигена<sup>2-4</sup>. Ими было показано, что любой заместитель в положении-2 снижает скорость реакции, протекающей по уравнению:



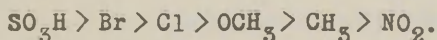
Однако, они дают различную количественную оценку влияния одних и тех же заместителей. Это побудило нас изучить кинетику превращения красителей, содержащих заместители в орто-положении к центральному углеродному атому, в карбинольные соединения. Скорость реакции (I) изучалась с помощью спектрофотометрического метода.

Точность определения констант скорости реакции  $\pm 2\%$ . Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица  
Вимолекулярные константы  $k$  /л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup> / скорости превращения орто-производных малахитового зеленого в карбинольные соединения

№ п/п	Замес- ти- тель  X	$k_{10}$	$k_{20}$	$k_{30}$	$k_{40}$	$E$ ккал моль	lg A
1.	H	0.60	1.44	3.24	6.90	14.80	10.88
2.	NO <sub>2</sub>	0.071	0.18	0.45	1.02	15.60	10.90
3.	CH <sub>3</sub>	0.047	0.13	0.33	0.763	16.13	11.15
4.	OCH <sub>3</sub>	0.036	0.10	0.27	0.67	17.15	11.90
5.	Cl	0.018	0.06	0.19	0.56	20.20	13.86
6.	Br	0.013	0.049	0.16	0.51	21.28	14.57
7.	SO <sub>3</sub> H	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	23.41	14.78

Эти данные хорошо согласуются с результатами, имеющимися в работах <sup>2-4</sup> и свидетельствуют, что влияние стереических препятствий значительно больше, чем это отмечено в работе <sup>1</sup>. По силе влияния на уменьшение константы скорости заместители можно расположить в следующем порядке:



Этот ряд не находится в соответствии с имеющимися

в литературе данными об относительной величине стерических препятствий, создаваемых заместителями <sup>5</sup>, поскольку поляризующее действие этих групп по своему значению сопоставимо с их стерическим эффектом.

Из сопоставления констант гидролиза и констант скорости следует, что между изменением этих величин в данной реакционной серии существует линейная зависимость (рис. 1).

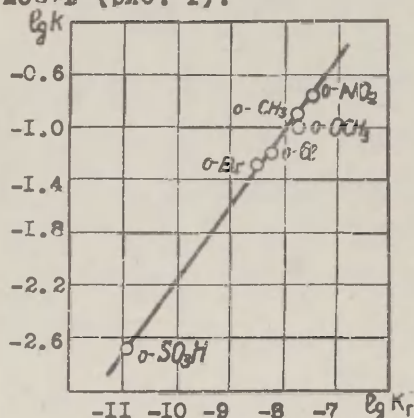


Рис. 1. Сопоставление констант скорости и констант гидролиза в ряду орто-производных малахитового зеленого.

Коэффициент корреляции этой зависимости равен 0.996, тангенс угла наклона равен 0.68. В свете воззрений Леффлера и Гринвальда <sup>6</sup> о связи между константами скорости и равновесия, эту величину можно рассматривать как доказательство того, что возникающее в процессе превращения красителей в карбиноды переходное состояние смещено по координате реакции ближе к конечным продуктам, чем к исходным реагентам.



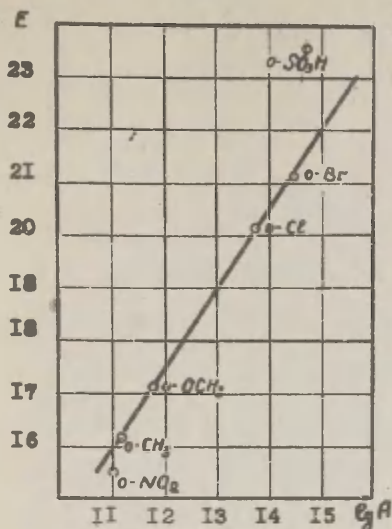


Рис.2. Зависимость  $E$  от  $\lg A$  в ряду орто-производных малахитового зеленого.

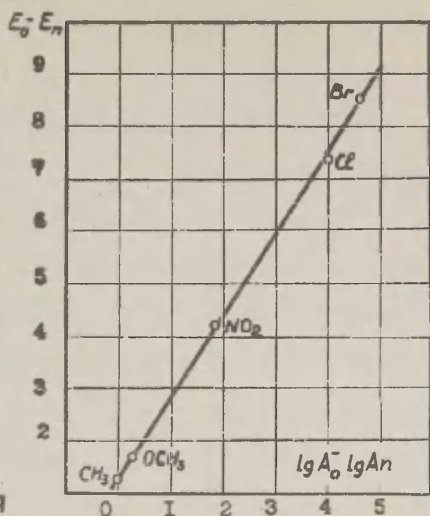


Рис.3. Зависимость  $(E_0 - E_\pi)$  от  $(\lg A_0 - \lg A_\pi)$  в ряду малахитового зеленого.

На рис.2 сопоставлено изменение параметров уравнения Аррениуса в реакции превращения орто-производных малахитового зеленого в карбинольные основания. Из рассмотрения этого рисунка следует, что между изменением этих величин у красителей, не содержащих нитро- и сульфогруппы, имеет место линейная зависимость. Коэффициент корреляции, рассчитанный без учета вышеназванных соединений, равен 0.999. Математическая обработка экспериментальных данных в соответствии с указаниями, содержащимися в работах <sup>7-10</sup> подтверждает наличие изокINETического соотношения. Связь между параметрами уравнения Аррениуса выражается формулой:

$$E = -0.70 + 1.51 \lg A \quad (2)$$

Изокинетическая температура равна 330°К, т.е. имеет то же значение, что и в ряду мета- и пара-производных малахитового зеленого<sup>11</sup>.

Следует отметить, что как в том, так и в другом ряду наблюдаются отклонения от изокинетического соотношения у соединений, содержащих нитрогруппу. На рис.3 сопоставлены величины разностей энергий активации и предэкспоненциальных множителей соответствующих орто- и пара-замещенных малахитового зеленого. Между изменением этих величин существует удовлетворительная корреляционная зависимость  $r = 0.989$ . При этом соединения, содержащие нитрогруппу, несколько не снижают значения коэффициента корреляции. Таким образом, отмеченное выше своеобразное поведение как пара-, так и орто-нитропроизводных, видимо, объясняется одними и теми же причинами.

#### Литература

1. M.Gillois, Cahier de physique, 75-76, 43 (1956).
2. R.Cigen, Protolysengleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten einiger basischer Triphenylmethanfarbstoffe, Diss., Lund, 1956.
3. R.Cigen, Acta Chem.Scand., 17, 1843 (1963).
4. R.Cigen, Acta Chem.Scand., 17, 2091 (1963).
5. B.Williamson, W.H.Rodebursch, J.Am.Chem.Soc., 63, 3018 (1941).

6. J.E.Leffler; E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, N.-Y. - London, 1963.
7. R.C.Petersen, H.Markgraf, S.D.Ross, J.Am.Chem.Soc., 83, 3819 (1961).
8. R.F.Brown, J.Org.Chem., 27, 3024 (1962).
9. R.C.Peterson, J.Org.Chem., 29, 3133 (1964).
10. M.Malawski, Roczn.Chem., 38, 137 (1964).
11. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург, настоящий сборник, П, вып.4, 46 (1965).

On Influence of Ortho-Substituents on Reacti-  
vity of Malachite Green Type Dyes

G.S. Fedlis, O.F. Ginsburg  
Leningrad Institute of Technology,  
Leningrad

Received October 2, 1965.

S u m m a r y

Kinetics of the carbinols formation from the dyes of the Malachite Green group, containing different ortho-substituents, has been studied. Steric hindrances are found to be considerably greater than it has been reported by the work<sup>1</sup>, and to be almost the same as by the works<sup>2-4</sup>.

The measurements of the rates in the temperature range of 10-40° show that the introduction of the ortho-substituents does not change the value of the isokinetic temperature previously established for meta- and para-substituted dyes<sup>11</sup>.

# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ХЛОРПИРИМИДИНОВ С ПИПЕРИДИНОМ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

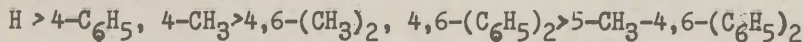
В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, С.М.Шейн, А.И.Швец

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 11 октября 1965 г.

Количественной оценке влияния заместителей в гетероциклическом ряду в последние годы уделяется большое внимание<sup>1</sup>. Однако, кинетика реакции 2-хлорпиримидинов с нуклеофильными реагентами изучена мало. Известны лишь данные по скорости реакции с пиперидином 2-хлорпиримидина и его 4-метил- и 4,6-диметилпроизводных<sup>2</sup>. Нами изучена кинетика реакции с пиперидином в среде безводного этилового спирта 2-хлор-4,6-диметилпиримидина (III), 2-хлор-4-фенилпиримидина (IV), 2-хлор-4,6-дифенилпиримидина (V), 2-хлор-5-метил-4,6-дифенилпиримидина (VI), 2-хлор-4-фенилбензо (h) хиназолина (VII), 2-хлор-4-фенил-5,6-дигидробензо (h) хиназолина (VIII) и 2-хлор-4-(п-нитрофенил)-5,6-дигидробензо (h) хиназолина (IX) (см.таблицу).

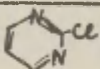
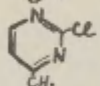
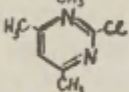
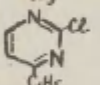
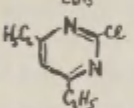
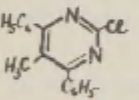
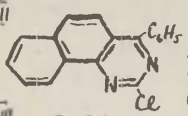
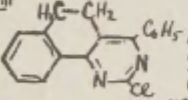
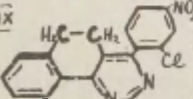
Как видно из приведенных в таблице данных, введение метильных, либо фенильных групп в положения 4 и 6 пиримидинового кольца приводит примерно к одинаковому понижению скорости реакции. Скорость реакции метил- и фенилзамещенных 2-хлорпиримидинов уменьшается в ряду:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и продукты реакции. Безводный этиловый спирт готовили по<sup>3</sup>. Пиперидин применяли с т.кип. 106°,  $n_D^{20}$  1.4532. Исходные замещенные 2-хлорпиримидины и бензохиназолины получены по описанным методикам<sup>4-6</sup>. В результате реакции изучаемых хлорпроизводных

**Кинетические параметры реакции замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином в этиловом спирте**

Соединение	Константа скорости реакции		Энергия активации E ккал/моль	Предэкспоненциальный фактор $\log A$	Относительные скорости реакции при 50°
	Температура в °C	$k \cdot 10^4$ л/моль сек.			
I 	50 <sup>x)</sup>	20.0	12.4	5.7	100
II 	50 <sup>x)</sup>	8.7	12.5	5.4	43
III 	50 60 70	4.4 8.2 12.8	11.8 <sup>xx)</sup>	4.6	22
IV 	40 50 60	4.9 9.2 16.6	12.7	5.5	46
V 	40 50 60	1.4 3.1 5.8	14.5	6.3	16
VI 	50 60 70	0.92 1.7 2.9	12.6	4.5	5
VII 	40 50 60	3.3 5.8 8.7	10.0	3.5	29
VIII 	40 50 60	0.19 0.43 1.0	17.3	7.3	2
IX 	60 70 80	2.6 3.8 8.3	13.6	5.3	6
<sup>x)</sup> по данным <sup>2</sup> , <sup>xx)</sup> по данным <sup>2</sup> ;      E = 12.1, $\log A = 4.8$					



с пиперидином образуются соответствующие 2-пиперидинопиримидины и 2-пиперидинобензохиназолины.

К и н е т и ч е с к и е   и з м е р е н и я . Константы скорости реакции измеряли по концентрации хлор-иона потенциометрическим титрованием раствором азотнокислого серебра. Скорость реакции определяли по методике, описанной ранее<sup>2</sup>, а также по обычной ампульной методике. В последнем случае аликвотную часть раствора помещали в термостатируемые пробирки и по истечении времени анализировали все содержимое пробирки. Константы скорости реакции 2-хлор-4,6-диметилпиримидина, измеренные по обоим методикам, дали совпадающие между собой результаты. Расхождение между полученными нами значениями констант скоростей реакций 2-хлор-4,6-диметилпиримидина и опубликованными в работе<sup>2</sup> не превышает 10%. Концентрация хлорпроизводных составляла 0.006-0.012 мол/л, концентрация пиперидина - соответственно 0.02-0.04 мол/л. Константы скорости реакции рассчитывали по уравнению второго порядка<sup>2</sup>.

Средняя ошибка в определении константы скорости реакции составила не более 4%.

### Л и т е р а т у р а

1. <sup>4</sup> Illuminati, Advances in heterocyclic chemistry, Academic Press, N.J.- London, 3, 285 (1964).
2. H. Chapman, C. Rees, J. Chem. Soc., 1954, 1190.
3. Препаративная органическая химия, ГХИ, 156 (1959).
4. B. Lythgoe, L. Rayner, J. Chem. Soc., 1951, 2323.
5. <sup>4</sup> Kcsolapoff, C. Roy, J. Org. Chem., 26, 1895 (1961).
6. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, Хим.гетер.соед.(в печати).
7. В.П.Мамаев, В.Ф.Седова, Хим.гетер.соед., 1965.608.

The Kinetics of the Reaction of the Substituted  
2-Chloropyrimidines with Piperidin

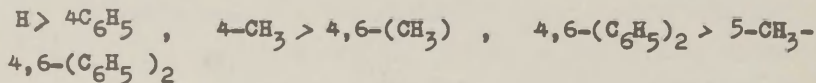
V.P. Mamayev, S.M. Shein, O.A. Zagulyayeva, A.I. Shvets

Institute of Organic Chemistry, Academy  
of Sciences, U.S.S.R., Siberian Division,  
Novosibirsk

Received October 11,  
1965.

Summary

Rate constants for the reactions of 2-chloro-4-phenylpyrimidine, 2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine, 2-chloro-5-methyl-4,6-diphenylpyrimidine, 2-chloro-4-phenyl-5,6-dihydrobenzo(h)quinazoline, 2-chloro-4-(p-nitrophenyl)-5,6-dihydrobenzo(h)quinazoline, 2-chloro-4-phenyl-5,6-benzo(h)quinazolin with piperidine in the absolute ethanol have been determined. Arrhenius parameters are recorded. Reactivity is slowing in the range:



# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ 2-ХЛОРПИРИМИДИНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ С МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ В МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

С.М.Шейн, В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, А.И.Швец

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 11 октября 1965 г.

Кинетика реакции замещенных 2-хлорпиримидинов с алко-  
лятами ранее не изучалась. Измерена только скорость реакции  
2-хлорпиримидина с этилатом натрия<sup>1</sup>. Представилось интерес-  
ным, наряду с измерением кинетических параметров реакции  
хлорпиримидинов с таким незаряженным нуклеофильным реагентом,  
как пиперидин<sup>2</sup>, изучить кинетику реакции с заряженным нуклео-  
фильным реагентом на примере реакции с метилатом натрия в сре-  
де безводного метилового спирта (см.таблицу).

Анализ кинетических данных показывает, что характер вли-  
яния метильных и фенильных групп на скорость реакции замещен-  
ных 2-хлорпиримидинов с метилатом натрия аналогичен влиянию  
на реакцию этих соединений с пиперидином.


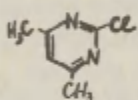

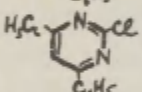
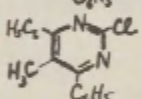
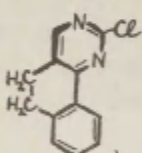
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества, методики эксперимента и расчетов опи-  
саны ранее<sup>2,3</sup>. Концентрация хлорпроизводных составляла  
0.006–0.013 моль/л, метилата натрия – соответственно 0.02–  
–0.04 моль/л.

## Л и т е р а т у р а

1. M.B.Chapman, D.Q. Ruesel-Hill, J.Chem.Soc., 1956. 1563.
2. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, С.М.Шейн, А.И.Швец, Реакцион-  
ная способность органических соединений, предыдущее сооб-  
щение.
3. С.М.Шейн, В.А.Игнатов, ЖОХ, 32, 3223 (1962).

**Кинетические параметры реакции хлорпиримидинов с метилатом натрия в безводном метиловом спирте**

Соединение	Константа скорости реакции		Энергия активации E ккал/моль	Предэкспоненциальный фактор $\lg A$	Относительные скорости реакции при 50°
	температура °C	$k \cdot 10^3$ л/моль·сек			
	17	1.2	15.4	8.7	100
	27	3.0			
	37	6.4			
	46 <sup>x)</sup>	14.5			
	50 <sup>x)</sup>	20.0			
	30	0.56	15.6	8.0	13
	40	1.3			
	50	2.6			
	60	6.0			
	30	1.2	16.3	8.8	30
	40	2.6			
	50	5.9			
	60	13.7			
	40	0.76	18.6	9.9	10
	50	1.9			
	60	4.6			
	40	0.75	16.3	8.2	8
	50	1.6			
	60	3.6			
	40	0.17	19.6	9.9	2
	50	0.46			
	60	1.1			

<sup>x)</sup> Рассчитано из уравнения Аррениуса.

The Kinetics of the Reactions of the Substituted  
2-Chloropyrimidines with Methanolic Sodium Metho-  
xide.

S.M.Shein, V.P.Mamayev, O.A.Zagulyayeva,  
A.I. Shvets  
Institute of Organic Chemistry, Academy  
of Sciences, U.S.S.R., Siberian Divi-  
sion, Novosibirsk

Received October 11, 1965.

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of 2-chloro-4,6-  
-dimethylpyrimidine, 2-chloro-4-phenylpyrimidine,  
2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine, 2-chloro-5-methyl-  
-4,6-diphenylpyrimidine, 2-chloro-4-phenyl-5,6-dihydro-  
benzo(h)quinazoline with methanolic sodium methoxide  
have been studied. Arrhenius parameters are recorded.

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РЕАКТИВА  
ГРИНЬЯРА. I. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ Н.-ПРОПИЛМАГНИЙГА-  
ЛОГЕНИДОВ С ПИНАКОЛИНОМ

А.В.Туулметс, А.Э.Пилът

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 15 ноября 1965г.

Влияние природы атома галогена в реактиве Гриньяра на реакционную способность последнего, а также его место среди факторов, определяющих направление реакции Гриньяра с карбонильными соединениями, изучены недостаточно. На основании сравнения времен исчезновения положительной пробы Гильмана и другими методами определена относительная реакционная способность для алкилмагниихгалогенидов в их реакциях с азобензолом<sup>1</sup>, бутилбензоатом<sup>2</sup> и I-гексином<sup>3</sup>.

Согласно этим данным реакционная способность реактивов Гриньяра в зависимости от галогена падает в ряду  $\text{RMgCl} > \text{RMgBr} > \text{RMgI}$ . Менее определено установлена зависимость выходов реакций присоединения, восстановления и енолизации от типа галогена в случае реакции алкилмагниихгалогенидов с кетонами, хотя известно, что относительные выходы продуктов заметно изменяются при переходе от галогена к галогену<sup>4,5</sup>.

Кроме того известно, что природа атома галогена в реактиве Гриньяра влияет на соотношение выходов нормально-го и конъюгированного присоединений к непредельным кетонам<sup>6</sup>, на стереонаправленность некоторых реакций<sup>7,8</sup>, на ИК-спектры<sup>9</sup> реактива и т.д.

Учитывая еще факт, что скорости как суммарной так и всех параллельно протекающих реакций при взаимодействии



алкилмагнийбромидов с кетонами сильно зависят от относительного содержания магнийбромида в реактиве Гриньяра<sup>10,11</sup> становится очевидным, что атомы галогена имеют определенное влияние на природу реактива Гриньяра.

Нами проведено количественное исследование взаимодействия н.-пропилмагнийгалогенидов с пинаколином в диэтиловом эфире. Варьировались как тип галогена так и относительное содержание магнийгалогенида в реактиве Гриньяра. Кинетические измерения сопровождались определением выходов продуктов реакций присоединения, восстановления и енолизации. Как было показано одним из нас<sup>10</sup>, такая постановка эксперимента позволяет легко найти константы скоростей упомянутых параллельных реакций. Все эксперименты проводились при большом избытке реактива Гриньяра, что исключает влияние продуктов реакции на его протекание, а данные кинетических измерений в псевдомономолекулярных условиях позволяют более уверенно судить о порядке реакции.

Результаты эксперимента приведены в таблице I.

Таблица I

Результаты эксперимента

Реактив Гриньяра	k <sub>II</sub> $\frac{\text{л}^*}{\text{моль.сек}}$	Выходы реакций		
		Прис.	Восст.	Енол.
(н. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Mg • MgCl <sub>2</sub>	1,24 ± 0,24	66	15	19
(н. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Mg • 1,2 MgCl <sub>2</sub>	...	54	20	26
(н. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Mg • MgBr <sub>2</sub>	0,315 ± 0,029	62	25	13
(н. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Mg • 2 MgBr <sub>2</sub>	0,198 ± 0,028	58	27	15
(н. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Mg • MgJ <sub>2</sub>	0,24 ± 0,04	59	20	21
(н. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Mg • 1,2 MgBr <sub>2</sub> • 0,3 MgCl <sub>2</sub>	...	47	29	24

\* со стандартными отклонениями

Подробности эксперимента описаны в конце статьи. Бимолекулярные константы скорости реакции вычислены на основании зависимости псевдомономолекулярной константы скорости от концентрации реактива Гриньяра. В интервале концентраций 0,05 – 0,15 м эта зависимость была линейной, что подтверждает второй порядок реакции.

Данные в таблице I показывают, что суммарная константа скорости реакции уменьшается в ряду  $Cl > Br > J$ , снижение константы вызывается также прибавлением магнийгалогенида к реактиву Гриньяра. Однако в изменении выходов параллельных реакций трудно найти какую-либо закономерность. Только парциальные константы скорости параллельных реакций (таблица 2) ясно показывают, что скорости всех параллельных реакций снижаются как в ряду  $Cl > Br > J$ , так и при увеличении содержания магнийгалогенида в реакционной смеси. Поскольку природа атома галогена, по-видимому, в различной степени влияет на скорость различных параллельных реакций, в относительных выходах продуктов этих реакций и не обнаруживается определенной закономерности.

Таблица 2

Вычисленные парциальные бимолекулярные константы скорости параллельных реакций

Реактив Гриньяра	Прис.	Восст.	Енол.
(н. $C_3H_7$ ) <sub>2</sub> Mg • MgCl <sub>2</sub>	0,81	0,187	0,238
(н. $C_3H_7$ ) <sub>2</sub> Mg • MgBr <sub>2</sub>	0,194	0,079	0,042
(н. $C_3H_7$ ) <sub>2</sub> Mg • 2MgBr <sub>2</sub>	0,115	0,056	0,029
(н. $C_3H_7$ ) <sub>2</sub> Mg • MgJ <sub>2</sub>	0,142	0,049	0,050

Природа атома галогена, по-видимому, влияет и на строение реактива Гриньяра. Ранее было обнаружено, что растворимость бромистого магния сильно увеличивается в присутствии алкилмагнийбромидов<sup>12,10</sup>, а растворы алкилмагнийхлоридов при длительном стоянии выделяют осадок хлористого

магния<sup>13</sup>. В наших опытах пропилмагнийбромид (н.  $C_3H_7$ )<sub>2</sub> Mg · 2MgBr<sub>2</sub> сохранял свой стехиометрический состав независимо от концентрации. В это же время пропилмагнийхлорид (н.  $C_3H_7$ )<sub>2</sub> Mg · nMgCl<sub>2</sub> с повышенным содержанием хлористого магния при разведении постепенно выделил осадок и при концентрации 0,2 М достигнутое значение n было лишь 1,2.

В случае "смешанного" пропилмагнийгалогенида, приготовленного с целью получения соединения (н.  $C_3H_7$ )<sub>2</sub> Mg · MgBr<sub>2</sub> · MgCl<sub>2</sub>, при концентрации 0,2 М значение n было 1,5 вместо 2,0, а отношение Br : Cl в растворе было 4 : 1. Эти факты указывают, что вопрос не сводится к простой растворимости магнийгалогенидов в растворах Гриньяра, а мы имеем дело со сложным комплексобразованием.

Рассмотрим еще выходы продуктов реакций с пропилмагнийгалогенидами повышенного содержания Mg X<sub>2</sub> (таблица I). На основании обнаруженного ранее факта<sup>10,11</sup>, что как скорость так и распределение продуктов зависят от значения n в формуле R<sub>2</sub>Mg · nMgX<sub>2</sub> больше всего в промежутке от 1,0 до 1,2, мало зависят между n = 1,2 и n = 1,5, а при n выше 1,5 практически перестают зависеть от значения n, все эти данные сравнимы между собой как отнесенные к n = 1,5.

Особый интерес представляет случай "смешанного" пропилмагнийгалогенида. В связи с тем, что наши опыты были проведены при большом избытке реактива Гриньяра и изменения выходов параллельных реакций при переходе от n = 1 к n = 1,5 имеют одинаковые направления в обоих случаях "чистого" галогенида, невозможно предполагать реагирование в растворе "смешанного" галогенида независимых хлоридных и бромидных комплексов, так как в этом случае распределение продуктов должно быть промежуточным между распределениями в случаях "чистых" галогенидов и, ввиду несомненно большей реакционной способности хлоридного комплекса, более близким к случаю (н.  $C_3H_7$ )<sub>2</sub> Mg · 1,2MgCl<sub>2</sub>.

Рассмотрение изменений выходов параллельных реакций

(таблица 3) обнаружит аналогию между переходами от  $R_2Mg \cdot MgCl_2$  к  $R_2Mg \cdot 1,2MgCl_2$  и от  $R_2Mg \cdot MgBr_2$  к  $R_2Mg \cdot 1,2MgBr_2 \cdot 0,3MgCl_2$ .

Таблица 3

Изменения выходов продуктов параллельных реакций при переходе от  $n = I$  к  $n = I,5$  в  $R_2Mg \cdot nMgX_2$ .

Галоген в $R_2Mg \cdot nMgX_2$	$\Delta n$	Изменение выхода реакции		
		Прис.	Восст.	Енол.
Cl	0,2	- 12	+5	+7
	0,5	$\leq -12^*$	$\geq +5^*$	$\geq +7^*$
Cl, Br (1 : 4)	0,5	-15**	+4**	+11**
Br	I	-4	+2	+1

\* Экстраполяция

\*\* Относительно  $R_2Mg \cdot MgBr_2$

Хотя эта аналогия может быть и случайной, все-же кажется вероятным, что в случае "смешанного" галогенида в растворе Гриньяра существуют комплексы, содержащие одновременно атомы обоих галогенов, причем атомы хлора имеют довольно определяющую роль относительно реакционной способности комплекса. При отсутствии более широкого экспериментального материала предположения относительно структур комплексов "смешанного" и "чистого" алкилмагниихлоридов являются преждевременными.

### М е т о д и к а   э к с п е р и м е н т а

Все операции с реактивами Гриньяра проводились в атмосфере чистого гелия. Эфирные растворы пропилмагнийгалогенидов изготавливали обычным способом из галогенидов проверенной чистоты, фильтровали и разбавляли до нужной концентрации. Растворы с повышенным содержанием галойд-

ного магния приготовили введением в реакцию с магнием смеси соответствующих галойдного пропила и 1,2-дигалойд-этана. "Смешанный" пропилмагнийгалогенид был получен с одинаковым составом как из хлористого пропила и 1,2-дибромэтана так и из смеси бромистого пропила с 1,2-дихлорэтаном. Непосредственно перед введением в реакцию растворы анализировались на содержание основного магния и галогена. Отношение Cl : Br в растворе определили окислением бромидов в бром при помощи  $\text{KBrO}_3$  с последующим экстрагированием брома в слой  $\text{CCl}_4$ <sup>14</sup>, где определялся йодометрически. Общее содержание галогена титровали методом Вольгарда.

Кинетика реакции измерялась по выделению тепла в ходе реакции, методикой, описанной ранее<sup>15</sup>. Псевдомономолекулярные константы скорости реакции были измерены при температуре 20°C в промежутке концентрации 0,05-0,15 М, в случае пропилмагнийхлорида 0,05-0,09 М.

Состав продуктов реакций был определен методом газо-жидкостной хроматографии. Пробы готовились так, как описано в<sup>10</sup>. Анализ проводился на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 4 мм x 2 м, неподвижная фаза - трикрезилфосфат (10% от веса сорбента) на носителе К-2 (зернения 0,25-0,5 мм), газ-носитель - водород, 25 мл/мин., температура колонки - программируемая от 60 до 120°C. За выход реакции присоединения была принята сумма выходов 2,2,3-триметилгексанола-3 и 2,2,3-триметилгексена-3, за выход реакции восстановления - выход пинаколинового спирта и за выход реакции енолиза-ции - сумма выходов пинаколинов и продуктов его альдольной конденсации. Расхождения между параллельными опытами в значениях выходов параллельных реакций были в среднем 1% ед. и не превышали 3% ед.

## В ы ы в о д ы

В реакции алкилмагнийгалогенидов с кетонами константы скорости всех параллельных реакций уменьшаются в



ряду  $Cl > Br > J$ .

Природа атомов галойда в реактиве Гриньяра влияет также на его структуру.

### Л и т е р а т у р а

1. H. Gilman, L. Heck, E. John, *Rec. trav. chim.*, 49, 212 (1930).
2. G. Vavon, M. Barbier, G. Thiébaud, *Bull. soc. chim.*, [5],  
1, 806 (1934).
3. J. K. Wotiz, C. A. Hollingsworth, R. Deszy, *J. Am. Chem. Soc.*,  
77, 103 (1955).
4. H. J. Shine, *J. Chem. Soc.*, 1951, 8
5. D. O. Gowan, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 27, 1 (1962).
6. J. Munch-Petersen, I. G. K. Andersen, *Acta Chem. Scand.*,  
15, 293 (1961).
7. J. H. Stocker, *J. Org. Chem.*, 29, 3593 (1964).
8. W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.*, 27, 3860 (1962).
9. R. M. Salinger, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1782 (1964).
10. A. B. Туулметс, Этот сборник, I, вып. I, 196 (1964).
11. A. B. Туулметс, там же, I, вып. I, 220 (1964).
12. W. E. Doering, C. R. Noller, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3436  
(1939).
13. C. R. Noller, A. J. Castro, *J. Am. Chem. Soc.*, 64,  
2509 (1942).
14. E. Ubaldini, *Ann. chimica* 48, 209 (1958).
15. A. B. Туулметс, Кинетика и катализ, 5, 74 (1964).



The Dependence of the Reactivity of Grignard Compounds upon the Nature of Halogens. I. A Study of the Reaction of n-Propylmagnesium Halides with Pinacolone

A.Tuulmets, A.Piit

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 15, 1965

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of n-propylmagnesium halides  $n\text{-Br}_2\text{Mg} \cdot n\text{MgX}_2$  with pinacolone in ethyl ether has been measured at 20°C so as described earlier<sup>16,10</sup>. The relative yields of addition, reduction and enolization reactions with great excess of the Grignard reagent have been determined by gas-liquid chromatography.

The second order constants obtained from the plot of the pseudo-first order rate constant to the Grignard reagent molar concentration as well as relative yields of parallel reactions are collected in Table 1. Calculated partial second-order rate constants of parallel reactions are presented in Table 2.

The experimental data indicate that the reactivity of an alkylmagnesium halide in all its parallel reactions decreases in order  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . An increase of the relative content of magnesium halide in Grignard compound also decreases the reactivity of the latter.

On the strength of the experiments made on propylmagnesium halides with increased content of magnesium halide (e.g.,  $n\text{-Pr}_2\text{Mg} \cdot 1,2\text{MgCl}_2$ ,  $n\text{-Pr}_2\text{Mg} \cdot 1,2\text{MgBr}_2 \cdot 0,3\text{MgCl}_2$ ), the nature of the halogen apparently influences also the structure of the Grignard reagent.

# ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА. П. ИЗЫСКАНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

А.В. Туулметс

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 21 ноября 1965 г.

Реакционная способность алкилмагнийгалогенидов в их реакциях с азобензолом<sup>1</sup>, бутилбензоатом<sup>2</sup>, I-гексином<sup>3</sup> и пинаколином<sup>4</sup> в зависимости от галогена падает в ряду  $Cl > Br > J$ . В последнем случае такая зависимость наблюдалась как для суммарной так и для парциальных констант скоростей всех параллельных реакций<sup>4</sup>. Относительно арилмагнийгалогенидов количественные экспериментальные данные отсутствуют.

В связи с тем, что связь  $Mg$  - галойд в ходе реакции Гриньяра не затрагивается, а ряд реакционной способности  $Cl > Br > J$  совпадает с последовательностью силы индукционного влияния галойдных заместителей в органических молекулах, следовало бы ожидать корреляции кинетических данных с индукционными константами  $\sigma^*$ <sup>5</sup>. Однако никакой линейной корреляции (например, между  $\sigma^*$  и логарифмами констант скоростей н.-пропилмагнийгалогенидов с пинаколином<sup>4</sup>) не наблюдалось.

Литвиненко и Попов<sup>6</sup> недавно предложили в качестве электронохимической характеристики уходящей от электрофильного центра группы (напр.галойда) шкалу величин  $\tau$ , определенную как

$$\lg (k_1/k_0) = \gamma \tau,$$

и стандартизованную по реакции бензоилгалогенидов с морфо-

лином в циклогенсане, где  $\gamma = 1$ , также принято  $\tau_F = 0,00$ . Согласно авторам, указанное соотношение соблюдается также в случаях, когда галогид в ходе реакции не отщепляется, но включен в реакционный центр. Как доказательство, авторы приводят некоторые данные химических сдвигов ПМР, молекулярных параметров и пр., которые коррелируются со значениями  $\tau$ , однако кинетических примеров не было опубликовано. В связи с тем определенный интерес представляет факт, что все известные нам более-менее количественные данные о реакционной способности алкилмагни-галогенидов в различных реакциях удовлетворительно коррелируются со значениями  $\tau$ . Результаты математической обработки этих корреляций приведены в таблице I.

В качестве дополнения к таблице I привлекаем результаты исследования<sup>7</sup> кинетики реакции втор.-бутилмагни-бромидом и -хлоридом с пинаколином в точно тех же условиях как исследовались реакции н.-пропилмагни-галогенидов. Вычисленные на основании двух экспериментальных точек значения параметра чувствительности  $\gamma$  следующие (стандартные отклонения вычислены предполагая  $\tau = 1,00$ ): суммарная реакция  $-0,32 \pm 0,08$  реакция восстановления  $-0,52 \pm 0,14$ , реакция енолизации  $-0,26 \pm 0,08$ ; реакция присоединения практически не протекает.

Бросается в глаза, что при реакции алкилмагни-галогенидов как с I-гексином так и в случае суммарной и параллельных реакций с пинаколином (кроме, возможно, реакции восстановления) чувствительность к галогену очень мало зависит или в пределах комбинированной ошибки практически не зависит от алкила, а определяется, новидимому, только типом реакции. Кроме того, чувствительности параллельных реакций к влиянию галогена, особенно в случае н.-пропилмагни-галогенидов, сравнительно мало отличаются друг от друга, а значения  $\gamma$  реакций присоединения и енолизации пинаколи-на совпадают. В то же время сама реакционная способность алкилмагни-галогенида заметно зависит от алкила, причем

Таблица I

Корреляция реакционной способности алкилмагниихалогенидов со значениями  $\tau$ .

№ п/п	Реакция	Параметр реакционной способности	$\gamma$	Вычисленное значение на чальной ординаты	$\sigma$	$\tau$	Ссылка на исх. данные
I	$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7\text{MgX} + \text{пина-колин}$	$\lg k_{\text{II}}$ сумм.	$-0,38 \pm 0,05$	1,36	0,07	0,992	4
2	- " -	$\lg k_{\text{II}}$ прис.	$-0,40 \pm 0,05$	1,25	0,07	0,994	4
3	- " -	$\lg k_{\text{II}}$ восст.	$-0,29 \pm 0,02$	0,28	0,03	0,997	4
4	- " -	$\lg k_{\text{II}}$ енол.	$-0,38 \pm 0,15$	0,64	0,22	0,931	4
5	$\text{CH}_3\text{MgX} + \text{I-гексин}$	$\lg k$ отн. *	$-0,24 \pm 0,07$	2,0	0,10	0,960	3
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX} + \text{I-гексин}$	$\lg k$ отн. *	$-0,17 \pm 0,03$	2,77	0,04	0,986	3
7	$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{MgX} + \text{бутил-бевзоат}$	$\lg k$ отн. **	$-0,59 \pm 0,17$	3,3	0,24	0,962	2
8	$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{MgX} + \text{авобен-зол}$	$\lg(k_{\text{II}}^{\text{II}})^{***}$	$-0,52 \pm 0,04$	2,36	0,05	0,998	I

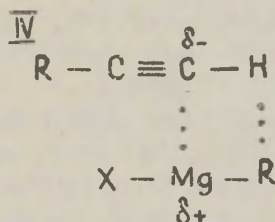
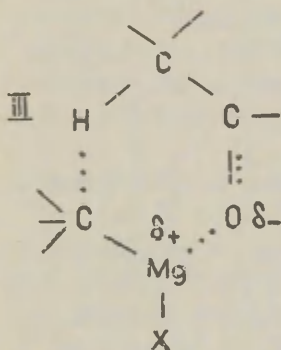
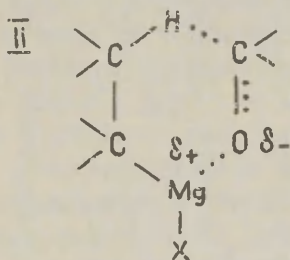
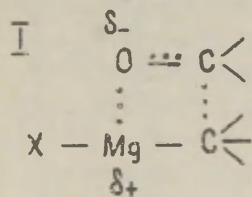
\* стандарт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ,  $k_{\text{ст}} = 100$

\*\* По времени исчезновения положительной пробы Гильмана, стандарт  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$ ,  $k_{\text{ст}} = 1,0$

\*\*\* Время (в обр.ч.) исчезновения положительной пробы Гильмана.

на чувствительность к алилу влияет тип реакции, а также, как это кажется на основании предварительного эксперимента<sup>7</sup>, тип галогена, однако в меньшей степени.

Наиболее вероятные структуры активированных комплексов присоединения (I)<sup>8</sup>, восстановления (II)<sup>9</sup> и енолизации (III)<sup>10</sup> в реакции с кетонами, а также реакции с активным водородом при углерода (IV)<sup>11</sup>, построены с учетом координации атома магния с нуклеофильным центром реагента:



Такая координация несомненно имеет место также при реакциях со сложными эфирами и азобензолом, хотя в этих случаях механизм реакции сложный.

Если на основании вышесказанного сделать вывод, что реакционная способность алкилмагниихгалогенидов определяется в основном электрофильностью атома магния, то это являлось бы поводом в пользу схемы механизма реакции



Гриньяра с кетонами, предполагающей медленную, определяющую кинетику реакции, стадию координации карбонильного кислорода с магнием, которой последует быстрое превращение комплекса в продукты.

Однако в таком случае чувствительности параллельных реакций к влиянию галогена должны быть в пределах ошибок равными. На самом деле  $\gamma$  реакции восстановления явно отличается от параметров чувствительности остальных параллельных реакций, а в случае реакции с I-гексином вообще трудно предполагать такой механизм. Кроме того, порядок изменения констант скоростей различных реакций<sup>3,7,12</sup> при переходе от алкида к алкилу в реактиве Гриньяра не может быть обусловлен изменением влияния индукционного эффекта алкила на электрофильность магния, но объясняется, возможно, изменением нуклеофильности  $\alpha$  - углеродного атома у магния. Следовательно имеем дело, по-видимому, с реакциями синхронного механизма, где реакционная способность соединения определяется реакционными способностями обоих реакционных центров, причем каждый из них сравнительно мало влияет на чувствительность другого центра к различным эффектам строения.

Следует еще вкратце остановиться на зависимости реакционной способности от галогена. В связи с тем, что влияние галогена сводится главным образом к определению положительного частичного заряда на атоме магния, выполнение хорошей корреляции со шкалой  $\tau$  не означает схождения рассматриваемого случая с влиянием галойда на реакционную способность галойдангидридов. Принимая во внимание еще значения параметра  $\gamma$ , становится очевидным, что если в случае галойдангидридов  $\tau$  характеризует главным образом поляризуемость связи  $C-X^6$ , то в случае магниорганических соединений  $\tau$  является мерой полярности связи  $Mg-X$ . В силу того, что шкала  $\tau$  галогенов линейно связана с электроотрицательностями атомов по Паулингу<sup>6</sup>, наши результаты подтверждают вывод, высказанный В.А.Пальмом<sup>13</sup> и заключа-



Таблица 2

Количественная зависимость соотношения выходов стереоизомерных продуктов от галогена в реактиве Гриньяра

№ пп	Реакция	Корреляционное уравнение	Параметр чувствительности	Вычислен. значение начальной ординаты	s	r	Ссылка на исх. данные
1	$\text{CH}_3\text{MgX}$ + 1,2-дициклогексилэтан-дион	$\lg \frac{k_{\text{meso}}}{k_{d,1}} = \Delta \lg k_0 +$	$-0,204 \pm 0,004$	1,636	0,005	0,999	I4
2	$\text{CH}_3\text{MgX}$ + 1,2-дициклогексил-пропан-2-ол-1-он	$+ \tau(\gamma_{\text{meso}} - \gamma_{d,1})$	$-0,187 \pm 0,004$	1,485	0,005	0,999	I4
3	$\text{CH}_3\text{MgX}$ + 1,2-дифенил-2-гидрокси-1-пропанон	$\lg \frac{k_{\text{meso}}}{k_{d,1}} = \Delta \lg k_0 +$	$0,30 \pm 0,02$	-0,40	0,01	0,997	I5
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$ + 3-гидрокси-3-фенил-2-бутанон	$+ \sigma^*(\rho_{\text{meso}}^* - \rho_{d,1}^*)$	$1,52 \pm 0,09$	-3,89	0,04	0,998	I5, I6
5	$\text{CH}_3\text{MgX}$ + 4-трет.-бутил-циклогексанон	$\lg \frac{k_{\text{cis}}}{k_{\text{trans}}} = \Delta \lg k_0 +$ $+ \sigma^*(\rho_{\text{cis}}^* - \rho_{\text{trans}}^*)$	$0,27 \pm 0,06$	-0,63	0,03	0,976	I7

дийся в том, что во многих случаях реакционная способность или некоторые физические свойства органических соединений просто пропорциональны электроотрицательностям заместителей, а пользуясь соотношениями типа уравнения Тафта можно вычислить эффективные электроотрицательности целых групп атомов в органических молекулах.

Небезынтересно отметить, что также соотношения выходов стереоизомерных продуктов некоторых реакций с алкил- или арилмагнийгалогенидами количественно зависят от типа галогена. Некоторые примеры корреляций с константами  $\tau$  или  $\sigma^*$  приведены в таблице 2.

Ввиду параллельного протекания реакций образования обоих стереоизомеров, параметр чувствительности в корреляционном уравнении типа Гамметта-Тафта может рассматриваться как разница между чувствительностями обеих реакций к влиянию галогена, что в данном случае равнозначно рассмотрению этого же параметра как чувствительности разницы уровней энергии активированных комплексов этих реакций к влиянию галогена.

Поскольку корреляции выполняются отлично, невозможно предполагать случайности в корреляции либо с  $\tau$  либо с  $\sigma^*$ , а причину этого следует новидимому искать в механизмах реакций.

Корреляция с параметрами  $\tau$  в случае реакций I и 2 (в таблице 2) согласуется с предположениями<sup>14,15,18</sup> о протекании такого рода реакции параллельно через циклический активированный комплекс, где атом магния координирован с обоими атомами кислорода, и через комплекс с открытой цепью. Действительно, для реакции с 1,2-дициклогексипропан-2-ол-I-оном предсказано<sup>14</sup> преимущественное образование мезо-формы продукта через циклический активированный комплекс и наблюдаемая зависимость отношения мезо-: д, 1 от галогена может быть тогда сведено к изменению энергии циклического активированного комплекса при изменении прочности координации магния со вторым кислородом. Последняя находится в прямой зависимости от параметра  $\tau$  галогена,

как было обсуждено выше.

В случае реакций 3-5 механизм влияния галогена несколько сложнее. По-видимому, здесь атом галогена участвует в определении соотношения стереоизомеров косвенным образом, причем только своим индукционным влиянием.

### Л и т е р а т у р а

1. H.Gilman, L.Neck, E.John, *Rec.trav.chim.*, 49, 212 (1930).
2. G.Vavon, M.Barbier, G.Thiébaud, *Bull.soc.chim.* /5/, 1, 806 (1934).
3. J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, R.Deesy, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 103 (1955).
4. А.В.Туулметс, А.Э.Пильт. Этот сборник, 2, вып. 4, 68 (1965).
5. В.А.Палым, *Усп.химии*, 30, 1069 (1961).
6. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, этот сборник, 2, вып. 2, 44 (1965).
7. А.В.Туулметс, К.В.Хиннов, будет опубликовано в этом сборнике.
8. А.В.Туулметс, Этот сборник, I, вып. I, 212 (1964).
9. H.S.Mosher, E.LeCombe, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 3944 (1950).
10. R.E.Lutz, C.J.Kibler, *J.Am.Chem.Soc.*, 62, 360 (1940).
11. R.E.Dessy, J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 358 (1957).
12. А.В.Туулметс, Этот сборник, I, вып. I, 29 (1964).
13. В.А.Палым, частное сообщение.
14. J.H.Stocker, *J.Org.Chem.*, 29, 3593 (1964).
15. D.J.Cram, D.R.Wilson, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 1245 (1963).
16. J.H.Stocker, D.Sidisunthorn, B.M.Benjamin, C.J.Collins *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 3946 (1960)

I7. W.J.Houlihan, J.Org.Chem., 27, 3860,(1962).

I8. D.J.Cram, K.R.Kopecky, J.Am.Chem.Soc., 81, 2737 (1959)

The Dependence of the Reactivity of Grignard  
Compounds upon the Nature of Halogens. II. A Search for  
Quantitative Relationships

A. Tuulmets

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 21, 1965.

S u m m a r y

Any known reactivity data of alkylmagnesium halides do not correlate with Taft's  $\sigma^*$  values however, they are in excellent correlation with the Litvinenko and Popov<sup>6</sup>  $\tau$  parameters (Table 1).

As discussed in this paper, this is equivalent to the correlation with Pauling's electronegativities.

Some questions of the Grignard reaction mechanism have been discussed on the strength of those surprising facts.

In addition, it has been found that the ratio of stereoisomers in the resultant product of a stereoselective Grignard reaction may be correlated with  $\sigma^*$  or  $\tau$  values (Table 2).

О ПРИЛОЖИМОСТИ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЛИЯНИЯ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ  
КУМОЛА С ЗАМЕЩЕННЫМИ АНИЛИНАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

К.А.Макаров, А.Ф.Николаев

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

Поступило 19 ноября 1965 г.

При инициировании полимеризации виниловых мономеров часто применяют окислительно-восстановительные системы. В качестве электроноакцепторных агентов, главным образом, используют перекисные и гидроперекисные соединения, которые при реакции с электронодонорными веществами приводят к появлению в системе свободных радикалов, иницирующих процессы роста полимерных цепей.

Теоретический и практический интерес представляет изучение влияния различных ароматических аминов /замещенных в ядре и при атоме азота/ на скорость распада гидроперекисей и скорость полимеризации винильных соединений. Процесс полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила и замещенных анилинов был ранее изучен / 1 /, но применение соответствующих систем с гидроперекисями в литературе не описано. До сих пор мало изучен вопрос о характере связи между кинетикой распада инициатора и кинетикой процесса полимеризации.

Нами исследовалась полимеризация стирола в присутствии окислительно-восстановительных систем, состоящих из гидроперекисей кумола /ГПК/ и п-замещенных анилинов.

Кинетика полимеризации стирола изучалась dilatометрически при 30°. Загрузка dilatометров компонентами системы и удаление из них воздуха производилась по описанной методике / 2 /. Полимеризацию проводили в водяном термостате, температура в котором поддерживалась с точностью  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Через каждые 30 минут измерялось уменьшение объема стирола в dilatометре. Стирол, ароматические амины и гидроперекись кумола очищались по обычным методикам / 3-4/.



Полимеризация стирола, инициируемая окислительно-восстановительной системой ГПК-амины останавливается при достижении определенной величины конверсии и носит название прекращающейся полимеризации. Прекращение процесса происходит из-за истощения инициатора. Кинетическое уравнение, найденное нами для начальной скорости полимеризации стирола инициируемой системой ГПК-амины имеет вид:

$$V_0 = K([АМНН][ГПК])^{0.5}$$

$V_0$  - начальная скорость полимеризации

$K$  - константа скорости

Математическая обработка экспериментальных результатов по методу / 5 / дает возможность вычислить константы скорости распада ГПК /Кд/ под влиянием п-замещенных анилинов из данных по скорости полимеризации стирола /см.таблицу/.

Таблица

Значения величин констант разложения гидроперекиси кумола под влиянием аминов

№ №	Соединение	$K_d \cdot 10^4$ л/мольсек	G
1	п-нитроанилин	2,711	+0,778
2	п-броманилин	3,910	+0,232
3	п-хлоранилин	3,501	+0,232
4	анилин	4,020	0
5	п-толуидин	4,810	-0,170

Сравнение полученных величин Кд с постоянным Гаммета /Б/, взятым из литературы / 6 / показала, что между ними существует прямолинейная зависимость /рис.1/.

Далее изучался характер зависимости между величинами констант скорости полимеризации и постоянным Гаммета. Как видно из рис.2 линейная зависимость между величинами констант Гаммета, характеризующими эффект заместителей в молекуле ами-

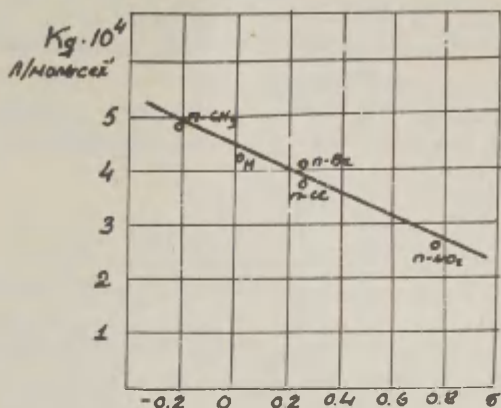


Рис.1. Зависимость  $K_d$  от постоянных Гаммета  $\sigma$ , сгределяющих реакцию способность п-замещенных анилинов при полимеризации стирола при  $30 \pm 0,01^\circ$ .

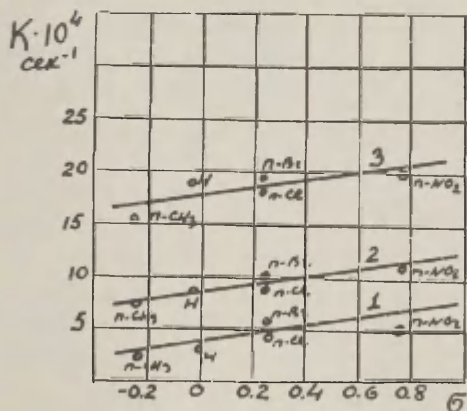


Рис.2. Зависимость между константами скорости полимеризации стирола и константами Гаммета  $\sigma$ .  
1 -  $30^\circ$ ; 2 -  $40^\circ$ ; 3 -  $50^\circ$ .

на и величинами констант скорости полимеризации стирола под влиянием данных аминов сохраняется в интервале температур 30-50°.

Полученные данные позволяют сделать выводы, что в уравнение скорости полимеризации стирола под влиянием замещенных анилинов вместо константы скорости разложения гидроперекиси кумола  $K_d$  могут быть введены постоянные, определяемые  $\sigma$  - Гаммета.

#### В ы в о д ы:

1. Найдена кинетическая зависимость начальной скорости полимеризации стирола от концентрации инициатора /ГПК - п-замещенные анилины/.
2. Установлена линейная зависимость между константами скорости разложения гидроперекиси кумола под влиянием п-замещенных анилинов при полимеризации стирола и значениями  $\sigma$  - Гаммета для них.

#### Л и т е р а т у р а

1. K. F. O'DRISCOLL. *Makrom. Chem.*, 47, 15-18, 1961.
2. T. H. Meltzer. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5178, 1954.
3. J. S. Whitby. *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2253, 1951.
4. Eley. *J. Appl. Chem.*, 1, 347, 1951.
5. K. F. O'DRISCOLL. *J. Polym. Sci.*, 40, 557, 1959.
6. В.А.Палы, Успехи химии, 30, 1069 /1961/.

On Application of Hammett's Equation for Describing the Influence of the Substituents on the Rate of Reaction of Hydroperoxide Cumene with Substituted Aniline under the Conditions of Styrene Polymerization

K.A. Makarov, A.F. Nikolayev  
Leningrad Institute of Technology  
Leningrad

Received November 19, 1965.

S u m m a r y

The kinetics of the polymerization of styrene, initiated by the system of hydroperoxide cumene with substituted aniline has been studied by the dilatometric procedure at 30-50°C. The process of polymerization of styrene is the process of dead-end polymerization.

The initial rate of polymerization of styrene is dependent on the concentration of the initiating systems (cumene hydroperoxide-substituted aniline), the initial rate of polymerization being proportional to the concentration of the initiator up to 0,5.

When the extent of polymerization is measured as a function of time, sufficient data are then available to determine the rate constant of the decomposition of hydroperoxide cumene.

The rate constants for the induced decomposition of the hydroperoxide cumene were found. These constants are correlated with the Hammett  $\sigma'$ . The rate constants of polymerization were also found to be linearly dependent on the Hammett constants, the temperature range being 30-50°C.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК 2-НИТРО-ПРОПАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Х.И.Куура  
Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 20 октября 1965 г.

В работах<sup>1,2</sup> показано, что малые добавки нитро-метана, прибавленные к водным растворам минеральных кислот, образуют гидратированные протонизованные частицы типа  $S...H^+nH_2O$ . Для проверки этой гипотезы в случае 2-нитропропана измерялись ультрафиолетовые спектры поглощения 2-нитропропана в водных растворах серной кислоты и изучалась кинетика бромирования 2-нитропропана в той же среде в зависимости от концентрации серной кислоты. Было также измерено влияние малых добавок 2-нитропропана на электропроводность водных растворов серной кислоты.

## Экспериментальная часть

2-Нитропропан марки "ч" был очищен на препаративном газовом хроматографе при следующих условиях: колонка (2 м) была наполнена силикагелем +25% полиэтиленгликоля, температура  $102^\circ C$ , газ-носитель - азот 65 л/час. Газовая хроматограмма полученного продукта показала, что чистота продукта выше 99%. Полученный продукт имел  $n_D^{20} = 1,3944$  и  $d_4^{20} = 0,9927$ . Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-нитропропана были измерены на спектрофотометре СФ-4 при  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ . При этом использовалась серная кислота марки "х.ч." и дважды дистиллированная вода. Все растворы 2-нитропропана приготавливались весовым методом непосредст-

венно перед измерениями. Для интервала концентрации 2-нитропропана  $0,03 \div 0,08$  М соблюдается закон Бера. Устойчивость спектров 2-нитропропана во времени проверялась при  $25^{\circ}$  в течение 1 часа. Установлено, что в водных растворах серной кислоты до 82%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в указанных условиях изменений в спектрах поглощения 2-нитропропана нет. В более концентрированных растворах серной кислоты наблюдается медленный рост значений  $\epsilon$  в области  $235 \div 290$  мμ. Измеренные ультрафиолетовые спектры поглощения 2-нитропропана представлены на рис.1.

Кинетика бромирования 2-нитропропана измерялась спектрофотометрически при  $70,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  по убыли брома ( $\lambda = 390$  мμ). Методика кинетических измерений описана в работе<sup>1</sup>. Соотношение  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2] : [\text{Br}_2]$  было в пределах  $10 \div 180$ . В растворах, содержащих до 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2-нитропропан при  $70^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов не разлагается, поскольку ультрафиолетовые спектры поглощения его в этих условиях стабильны. Для учета скорости дальнейшего бромирования 2-бром-2-нитропропана это соединение синтезировалось по<sup>4</sup> и подвергалось бромированию в условиях, аналогичных условиям бромирования 2-нитропропана. В табл.1 и рис.2 приведены значения  $k_1$  для реакций бромирования 2-нитропропана и 2-бром-2-нитропропана в зависимости от концентрации серной кислоты.

Методика измерения влияния малых добавок 2-нитропропана на электропроводность водных растворов серной кислоты описана в работах<sup>1,5,6</sup>. Результаты измерений выражались величиной  $y^{1,5,6}$  и представлены в табл.2.

При измерении теплот смешения небольших добавок 2-нитропропана с системой  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4^2$ , установлено, что в области  $1 \div 63\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  измеряемая теплота  $\Delta H \leq 0,5$  ккал/г-моль.



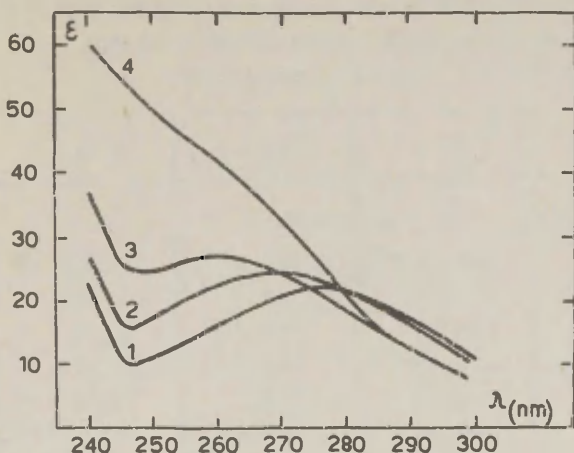


Рис. I. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-нитропропана в водных растворах серной кислоты

- 1 - 0,42%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 2 - 72,7%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 3 - 84,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 4 - 94,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

#### Обсуждение результатов

Из влияния малых добавок 2-нитропропана на электропроводность водных растворов серной кислоты видно, что в этих условиях 2-нитропропан образует частицы типа  $\text{S} \dots \text{H}^+ \text{N}_2 \text{O}$ . Вычисление соответствующей константы равновесия<sup>1,5,6</sup> дает значение  $\text{pK}_A = -0,51 \pm 0,06$  для 2-нитро-

Таблица I

Значения наблюдаемой мономолекулярной константы скорости ( $k_I$ ) реакций бромирования 2-нитропропана и 2-бром-2-нитропропана

$\%H_2SO_4$	$\lg k_I$	$\%H_2SO_4$	$\lg k_I$
2 - Нитропропан			
-	-6,24	32,0	-5,73
$2,5 \cdot 10^{-4}$	-6,18	41,7	-5,72
0,001	-6,07	45,1	-5,76
0,017	-5,99	49,7	-5,67
0,027	-5,93	55,1	-5,58
0,055	-5,95	59,5	-5,58
0,20	-5,98	63,0	-5,58
0,79	-5,96	68,1	-5,49
1,47	-5,88	71,0	-5,49
3,72	-5,85	84,2	-5,34
10,9	-5,74		
17,3	-5,70		
26,7	-5,76		
2-Бром-2-нитропропан			
4,0	-6,31	43,3	-5,36
14,6	-5,10	60,1	-5,30
20,6	-5,99		

пропана при 20°C.

Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-нитропропана практически не меняются при увеличении концентрации серной кислоты до 42%. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты ведет к исчезновению минимума поглощения при  $\lambda = 250 \text{ м}\mu$ . Можно допустить, что это явление связано с постепенной дегидратацией частиц  $S...H^+H_2O$  из-за

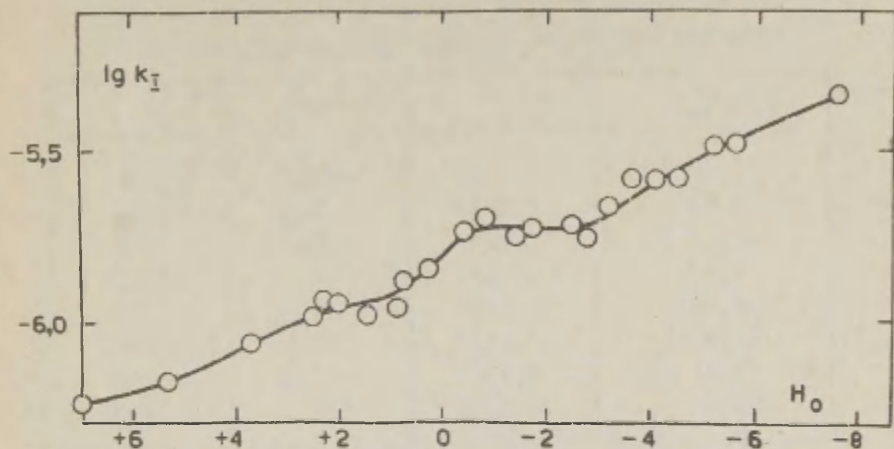


Рис.2. Наблюдаемая константа скорости реакции бромирования 2-нитропропана в водных растворах серной кислоты (70°C) в зависимости от функции кислотности Хамметта  $H_0$ .

уменьшения активности воды в указанных условиях. Зависимость соотношения<sup>1,5</sup>

$$\lg J = \lg \frac{[S...H^+(n-a)H_2O]}{[S...H^+nH_2O]} = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_{H_0} \geq -2,5}{\varepsilon_{H_0} = -7,6 - \varepsilon_x}$$

от  $\lg a_{H_2O}$  при 260 мμ может быть интерпретировано так, что  $a = I$  (см. рис.3.)

Таблица 2

Значения величины  $y^{1,5,6}$ , характеризующие влияние небольших добавок 2-нитропропана на электропроводность водных растворов серной кислоты при 20°C

% $H_2SO_4$	$y$	% $H_2SO_4$	$y$
1,00	0,0054	24,6	0,0966
1,66	0,0093	31,7	0,0900
2,14	0,0149	34,3	0,1153
3,47	0,0243	42,1	0,1012
7,60	0,0257	47,8	0,1176
10,2	0,0487	57,5	0,0987
15,7	0,0561	63,0	0,0890
20,6	0,0569	72,7	0,0442

Известно, что лимитирующей стадией при галогенировании нитросоединений является реакция образования соответствующей аци-формы<sup>1,7,8,9</sup>. Поскольку скорость образования аци-формы пропорциональна активности воды<sup>1)</sup>, следовало бы ожидать, что по мере уменьшения активности воды в среде наблюдаемая константа скорости реакции галогенирования в этих условиях показала бы также тенденцию к уменьшению. Однако этого не наблюдается (см.рис.2): при увеличении концентрации серной кислоты  $k_T$  медленно растет. Такое поведение  $k_T$  может быть интерпретировано так, что вода (основание), необходимое для образования аци-формы, берется из числа  $n$  молекул воды, входящих в состав частицы  $S...H^+nH_2O$ .

1) в степени  $q \geq +1$

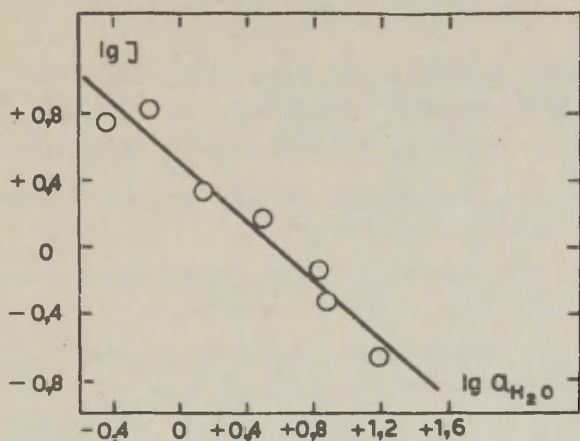


Рис.3. Зависимость соотношения  $J$  от активности воды.

### В ы в о д ы

1. Измерены ультрафиолетовые спектры поглощения ( $25^{\circ}\text{C}$ ) и кинетика бромирования ( $70^{\circ}\text{C}$ ) 2-нитропропана в водных растворах серной кислоты. Измерено влияние малых добавок 2-нитропропана на электропроводность водных растворов серной кислоты.

2. Полученный экспериментальный материал не противоречит гипотезе об образовании в этих условиях гидратированных протонизованных частиц  $S...H^+nH_2O$ . Вышеуказанным ме-

тодом электропроводности получено значение для соответствующей константы основности  $pK_a = -0,51 \pm 0,06$  при  $20^\circ\text{C}$ .

### Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Х.Э.Лаанесте, Р.К.Пюсс, И.физ.химии 38, 863 (1964).
2. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, И.физ.химии 38, 2807, (1964).
3. В.Х.Маймвере, Ю.Л.Халдна, Уч.зап.Тартуского госуниверситета, 95, 79 (1960).
4. W.Meyer, F.Tschernjak, Beriche der Deutschen Chem. Gesellschaft 7, 717, (1874).
5. Ю.Л.Халдна, Исследование основности ацетона, дис. Тартуский госуниверситет, (1962).
6. Ю.Л.Халдна, В.А.Палы, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
7. В.М.Беликов, Ц.Б.Корчемная, С.Г.Майрановский, С.С.Новиков, Изв.АН СССР, серия химическая 1964, 1599 (1964).
8. B.Junell, Z.physik.Chemie, A141, 71, (1929).
9. B.S.Lewie, J.D.Allen, J.Am.Chem.Soc., 86, 2022, (1964).



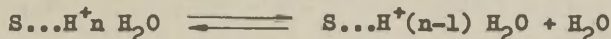
# The Behavior of Small Amounts of 2-Nitropropane in Sulfuric Acid-Water Mixtures

Ü.Haldna, H.Kuura, R.Püss  
Chemistry Department, Tartu State University  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 20, 1965.

## S u m m a r y

The UV absorption spectra of 2-nitropropane in sulfuric acid-water mixtures have been obtained by the standard spectrophotometric technique at 25°C. The changes in the absorption spectra (at 260 mμ) can be correlated with the activity of water (Fig.3). Slope 1 indicates, that the equilibrium:



exists.

The effect of small additions of 2-nitropropane on the electro-conductivity of the sulfuric acid-water mixtures has been determined by use of the apparatus described in papers<sup>1,6</sup>. The obtained results can be explained by assuming a formation of the hydrated protonated particles of type  $S...H^+nH_2O$ . The respective equilibrium constant<sup>1,2</sup> has a value  $pK_f = 0.51 \pm 0.06$  at 20°C.

The first-order rate constant for bromination of 2-nitropropane has been measured spectrophotometrically by observing the disappearance of bromine in water-sulfuric acid mixtures at 70°C. It has been established that the rate-determining step is a formation of the pseudo-acid or it's anion<sup>7,8,9</sup>. The rate of this step is controlled by the activity of the available base in the solution.

Therefore the decrease of water activity in the medium should cause a decrease of the rate constant. Actually that is not the case (Fig.2).

An assumption can therefore be made in the first approximation that the rate-determining step is probably a mono-molecular rearrangement of the nitro-compound to the anion of it's pseudoacid by the attack of the water molecules from hydrate-cell of the particle  $S...H^+nH_2O$ .

# КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С *p*-НИТРОБЕНЗОЛ-СУЛЬФОБРОМИДОМ В СМЕСЯХ НИТРОБЕНЗОЛА С БЕНЗОЛОМ

Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Е.Кочкалда

Донецкий Физико-технический институт

Донецкий Государственный университет

Поступило 1 ноября 1965 г.

В предыдущем сообщении [1] нами были изложены некоторые результаты, относящиеся к ацилированию ароматических аминов арилсульфобромидами в бензоле. Было показано, что изучаемая реакция чрезвычайно сложна в кинетическом отношении, причиной чего является ее высокая чувствительность к различным каталитическим влияниям. В качестве катализаторов могут выступать как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия. В связи с тем, что в бензоле указанные реакции протекают слишком медленно, кинетическому исследованию могут быть подвергнуты лишь наиболее реакционноспособные реагенты. С другой стороны, известно, что нитробензол ускоряет реакцию ароматических аминов с галоидангидридами карбоновых кислот [2-4] и еще в большей степени ( в сотни и тысячи раз ) соответствующее ацилирование арилсульфохлоридами [5,6] . В противоположность этому скорость каталитических реакций ацилирования при переходе от бензола к нитробензолу либо не изменяется, либо даже падает [7] , что объясняется высокой полярностью последнего растворителя ( ср. [8,9] ). По указанной причине различные автокаталитические эффекты полностью подавлены в нитробензоле основной некаталитической реакцией, в результате чего наблюдаемая скорость в этом случае описывается простым выражением для реакций второго порядка [5,6] .

Учитывая сказанное выше, мы решили изучить кинетику ароматических аминов с галоидангидридом арилсульфокислоты в смеси " бензол - нитробензол " при широком варьировании соотношения компонентов. Выбор смешанного растворителя в качестве среды представляет интерес с двух точек зрения:

во-первых, использование смесей с варьированием соотношения между компонентами, которые по-разному воздействуют на скорость, позволяет вовлечь в круг исследования и сравнить между собой резко различающиеся по своей химической активности реагенты; во-вторых, последовательное приближение состава сменного растворителя к бензолу со стороны нитробензола будет соответствовать постепенному усложнению кинетической картины, что должно способствовать расшифровке сложного характера взаимодействия, наблюдающегося в неполярной среде. Кроме того, исследование скорости данной реакции в зависимости от состава растворителя может дать полезную информацию для выяснения некоторых вопросов, связанных с проблемой влияния среды на реакционную способность органических соединений..

Нами были изучены скорости реакций *n*-анизидина, *n*-толуидина, анилина и *n*-хлоранилина с *n*-нитробензолсульфобромидом (ПНБСБ) в различных смесях нитробензола с бензолом при 25°.

#### ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА

Бензол, *n*-анизидин, анилин, ПНБСБ [I] и нитробензол [4] очищали, как описано ранее.

*n*-Толуидин несколько раз перегоняли в вакууме и трижды перекристаллизовывали из петролейного эфира (т.пл. 42° [10a]).

*n*-Хлоранилин многократно перекристаллизовывали в виде сернокислой соли из 10%-ной серной кислоты. Основание выделяли 50%-ным раствором едкого натра, четырежды перекристаллизовывали из смеси метанол - вода /I:I/ и два раза из петролейного эфира (т.пл. 71° [10б]).

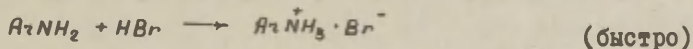
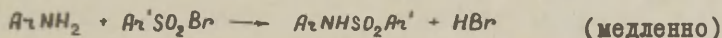
Во всех случаях, кроме тех, где будут сделаны специальные оговорки, состав смешанного растворителя выражен в объёмных процентах нитробензола в бензоле.

Измерение скорости реакции и контроль концентраций растворов реагентов осуществлялись, как описано в [I]. Каждое кинетическое измерение проводилось не менее 2-3 раз. Для вы-

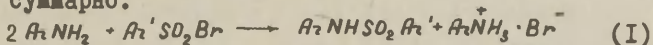
числения коэффициентов линейного уравнения всегда применялся метод наименьших квадратов [11]. Оценка точности средних значений констант скорости, а также констант, представляющих коэффициенты линейного уравнения, производилась при помощи методов математической статистики [11] с надежностью, равной 0,90 [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Ацилирование ароматических аминов арилсульфогалогенидами в апротонной среде протекает количественно и необратимо в соответствии со схемой  $\text{Ж}/$ :



или суммарно:



Согласно опытам в бензоле [1], бимолекулярное взаимодействие между амином и ацилирующим агентом в общем случае осложняется тремя параллельными гомогенными каталитическими процессами: катализом второй молекулой амина, а также растворенной частью образующихся в ходе реакции бромгидрата амина и арилсульфанилида. Тогда общее выражение для скорости запишется так:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \underset{\text{I}}{(a-x)(b-2x)} + k_3 \underset{\text{II}}{(a-x)(b-2x)^2} + k_a \underset{\text{III}}{(a-x)(b-2x)x} + k_c \underset{\text{IV}}{(a-x)(b-2x)x}, \quad (2)$$

где  $k_2$  (л/моль·сек),  $k_3$ ,  $k_a$  и  $k_c$  (л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек) — соответственно константы скорости бимолекулярного взаимодействия ( $\text{I}$ ) и процессов, катализируемых второй моле-

---

$\text{Ж}/$  Об этом свидетельствуют опыты по выделению продуктов реакции в нитробензоле и его смесях с бензолом, выполненные, как указано в [1].



кулой амина (  $\text{II}$  ), арилсульфанилидом (  $\text{III}$  ) и бромгидратом амина (  $\text{IV}$  ),  $\alpha$  и  $\beta$  — начальные концентрации ПНБСБ и амина в м.,  $x$  — текущая концентрация образующегося продукта реакции;  $t$  — время в сек.

Доля каждого процесса в общей скорости реакции зависит от многих факторов. В среде данного состава она определяется: 1) соотношением численных значений  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_\alpha$  и  $k_\epsilon$ ; 2) концентрацией реагентов и продуктов реакции; 3) растворимостью веществ, проявляющих каталитические свойства; 4) температурой; 5) строением участников реакции. При изменении состава смесанного растворителя "парциальное участие" каждого члена в уравнении (2) при всех прочих равных условиях (концентрация, температура, характер реагентов) будет зависеть от нового соотношения между величинами  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_\alpha$  и  $k_\epsilon$ , а также от растворимости катализаторов в этой среде.

Было установлено, что самая простая кинетическая картина наблюдается в нитробензоле и его 75%-ной смеси с бензолом. Сильное ускоряющее действие нитробензола обеспечило возможность использовать в этих растворителях невысокие концентрации реагентов. Последнее способствует уменьшению доли всех членов 3-го порядка в уравнении (2). С другой стороны, благодаря значительной полярности растворителя (ср. [8,9]), создается такое соотношение между  $k_2$  и  $k_3$ ,  $k_\alpha$ ,  $k_\epsilon$ , что в совокупности с первым условием это практически сводит к нулю роль членов (  $\text{II}$  ), (  $\text{III}$  ) и (  $\text{IV}$  ). Поэтому в указанных средах выражение для скорости имеет самый простой вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (\alpha - x)(\beta - 2x) \quad (3)$$

После интегрирования (3) при условии, что  $2\alpha = \beta$ , получаем:

$$k_2 = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{\alpha - x} - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (4)$$

Справедливость сказанного подтверждается как постоянством по ходу процесса констант, рассчитанных согласно (4),



Таблица I

Кинетика реакций ароматических аминов с ПНБСБ в 75%-ном и 100%-ном нитробензоле

n - Толуидин ( $2\alpha = b = 0,01$ )						Анилин ( $2\alpha = b = 0,02$ )					
Нитробензол			75%-ная смесь			Нитробензол			75%-ная смесь		
Время (мин)	Выход (%)	$k_2$ (л/моль·сек)	Время (мин)	Выход (%)	$k_2$ (л/моль·сек)	Время (мин)	Выход (%)	$k_2$ (л/моль·сек)	Время (мин)	Выход (%)	$k_2$ (л/моль·сек)
5	18,0	0,0728	15	18,4	0,0252	15	22,0	0,0157	30	14,0	0,00438
10	30,4	0,0761	30	31,4	0,0253	30	34,6	0,0147	60	25,1	0,00466
20	47,9	0,0737	45	41,0	0,0256	45	45,0	0,0152	84	31,8	0,00462
30	57,0	0,0729	60	48,2	0,0259	60	52,6	0,0154	100	36,4	0,00477
60	72,4	0,0735	90	59,3	0,0270	105	65,2	0,0149	180	49,9	0,00462
			120	65,4	0,0263	120	68,6	0,0152	274	59,9	0,00456
									360	66,9	0,00469
$\bar{k}_2 = 0,0738 \pm 0,0012$			$\bar{k}_2 = 0,0259 \pm 0,0004$			$\bar{k}_2 = 0,0152 \pm 0,0003$			$\bar{k}_2 = 0,00461 \pm 0,00010$		

(см. табл. I), так и непосредственным определением порядка реакции [13].

При переходе от 75%-ного раствора нитробензола к 50%-ному и к растворителям с еще меньшим содержанием полярной компоненты кинетическая картина постепенно усложняется. При ацилировании всех изучаемых аминов в условиях применяемых концентраций реагентов образующийся бромгидрат амина выпадает в осадок с первых точек кинетической кривой и поэтому не влияет на ход процесса. В данном случае отсутствует даже небольшое влияние соли бромгидрата амина в начальном этапе взаимодействия в отличие от опытов в бензоле [1]. В то же время второй продукт реакции — *n* — нитробензол-сульфанилид — растворим в используемых смесях. Поэтому выражение для скорости во всех смешанных растворителях, начиная с 50%-ного нитробензола и вплоть до чистого бензола, будет иметь вид:

$$\frac{dx}{dt} = \underbrace{k_2(\alpha-x)(\beta-2x)}_{\text{I}} + \underbrace{k_3(\alpha-x)(\beta-2x)^2}_{\text{II}} + \underbrace{k_\alpha(\alpha-x)(\beta-2x)x}_{\text{III}} \quad (5)$$

Наличие члена (III) в (5) было доказано непосредственными опытами, добавление в реакционную смесь арилсульфанилида приводит к значительному увеличению скорости ацилирования, внесение же мелкодисперсного твердого бромгидрата амина совершенно не изменяет ее (рис. I). Последнее снимает для данного случая предположение о возможности гетерогенного катализа твердыми продуктами реакции (ср. [6]).

Преобразуем (5) следующим образом [1]:

$$\frac{\frac{dx}{dt}}{(\alpha-x)(\beta-2x)} = (k_2 + k_3\beta) + (k_\alpha - 2k_3)x \quad (6)$$

После разделения переменных, интегрирования при условии, что  $2\alpha = \beta$ , и деления обеих частей равенства на  $t$  получаем:

$$\frac{1}{2t} \left( \frac{1}{\alpha-x} - \frac{1}{\alpha} \right) = (k_2 + k_3\beta) + (k_\alpha - 2k_3) \cdot \frac{1}{t} \int_0^t x dt \quad (7)$$

Левая часть (7), обозначаемая далее  $Y_2$  и представляющая собой текущую константу скорости второго порядка, линейно связана с величиной  $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$ . Обозначим определяемый по (7) отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, как

$$k' = k_2 + k_3 \nu \quad (8)$$

а тангенс угла наклона:

$$k'' = k_a - 2k_3 \quad (9)$$

Проведение ряда опытов при различных начальных концентрациях реагирующих веществ позволяет определить  $k_2$  и  $k_3$  из уравнения (8), а затем  $k_a$  из (9).

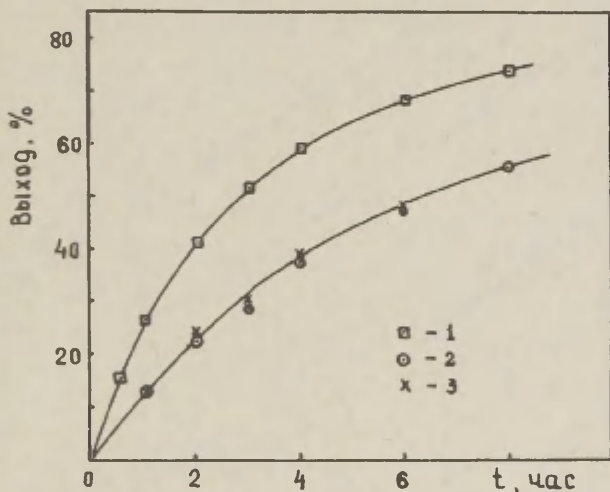


Рис. I. Кинетические кривые ( $2 \alpha = \beta = 0,1$ ) реакции анилина с ПНБСВ в 25%-ном нитробензоле с добавками: 1 - *n*-нитробензолсульфанилида (0,04м.); 2 - твердого бромгидрата анилина; 3 - без добавок.

Анализ уравнения (7) показывает, что знак тангенса угла наклона прямой в координатах " $y_2 - \frac{1}{t} \int_0^t x dt$ " будет зависеть от соотношения численных значений  $k_a$  и  $2k_3$ . При этом имеются следующие возможности.

а) Если  $k_a < 2k_3$ , то тангенс отрицателен. Величина  $y_2$  при этом падает по ходу процесса. Такому случаю соответствует ацилирование  $n$ -анизидина ПНБСБ в 25%-ном и 50%-ном нитробензоле, что иллюстрирует рис. 2. Рассчитанные на основании этого величины  $k'$  находятся в соответствии с (8) в линейной зависимости от  $\delta$  (рис.3, графики I и 5).

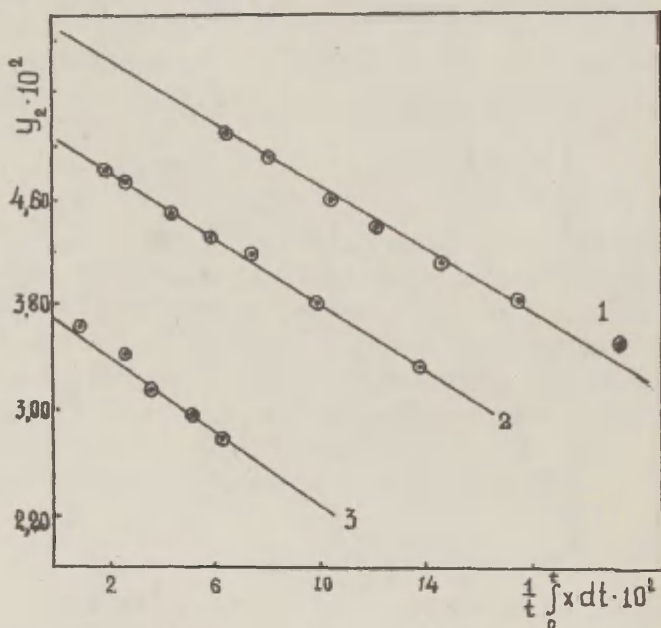


Рис.2. Зависимость  $y_2$  от величины  $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$  для реакции  $n$ -анизидина с ПНБСБ в 50%-ном нитробензоле:

I -  $2\alpha = \delta = 0,06$ ; 2 -  $2\alpha = \delta = 0,04$ ; 3 -  $2\alpha = \delta = 0,02$

б) При  $k_a \approx 2k_3$  тангенс угла наклона  $k''$  равен нулю. Поэтому (7) сводится к (8). Так как  $k'$ , равная

здесь  $Y_2$ , в соответствии с (8) не меняется по ходу процесса, то без дополнительного анализа данный случай можно ошибочно принять за простую бимолекулярную реакцию, описываемую уравнением (3), т.е. спутать  $k' = Y_2$  из (8) и  $k_1$  из (4). Но ошибка тотчас же вскроется, если изменить начальные концентрации реагентов. В результате этого обнаруживается, что константа скорости 2-го порядка, вычисляемая из (4), зависит от  $b$  по (8). Табл.2 содержит примеры, которые соответствуют указанному соотношению  $k_a$  и  $2k_3$ . Прямые 2,3 и 4 на рис. 3 также относятся к рассматриваемому случаю. Кроме приведенных в табл. 2 примеров таким же свойством обладают реакции *n*-толуидина и *n*-хлоранилина в 50%-ном нитробензоле, а также в 25%-ной смеси для концентраций реагентов  $2a = b = 0,02$ .

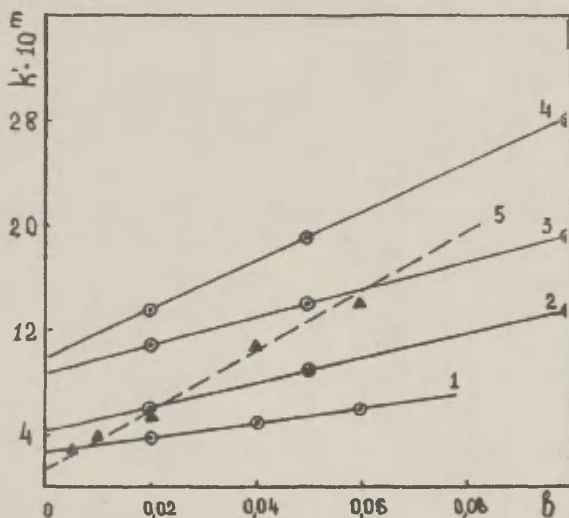


Рис.3. Зависимость  $k' \cdot 10^m$  от  $b$  для реакций *n*-анизидина (1), *n*-толуидина (2), анилина (3) и *n*-хлоранилина (4) с ПНБСБ в 50%-ном и *n*-анизидина (5) с ПНБСБ в 25%-ном нитробензоле:  $m=2$  (1);  $m=3$  (2);  $m=4$  (3);  $m=5$  (4);  $m=3$  (5).

Таблица 2

Кинетика реакции анилина с ПНБСБ в смесях нитробензола с бензолом  
(случай, когда  $k_a = 2k_3$ ).

50%-ная смесь						25%-ная смесь					
$2\alpha = \beta = 0,02$			$2\alpha = \beta = 0,05$			$2\alpha = \beta = 0,02$			$2\alpha = \beta = 0,10$		
Время (мин)	Выход (%)	$k' \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	Время (мин)	Выход (%)	$k' \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	Время (мин)	Выход (%)	$k' \cdot 10^4$ (л/моль·сек)	Время (мин.)	Выход (%)	$k' \cdot 10^4$ (л/моль·сек)
60	7,26	1,09	20	7,94	1,44	420	5,39	1,13	60	13,3	4,27
120	13,0	1,04	60	21,4	1,51	840	10,9	1,22	120	23,7	4,31
180	19,3	1,10	120	34,1	1,43	1320	14,9	1,10	180	30,7	4,10
300	27,4	1,05	180	42,7	1,38	1800	19,9	1,09	240	37,8	4,22
420	35,0	1,07	250	51,0	1,39	2640	25,6	1,15	360	48,2	4,31
1260	64,2	1,10	300	55,4	1,38	3240	31,1	1,16			
2460	76,2	1,08	420	62,9	1,35	4380	49,2	1,19			
$\bar{k}' = 1,08 \cdot 10^{-3}$			$\bar{k}' = 1,41 \cdot 10^{-3}$			$\bar{k}' = 1,15 \cdot 10^{-4}$			$\bar{k}' = 4,28 \cdot 10^4$		



в) Наконец, если  $k_\alpha > 2k_3$ , то тангенс угла наклона положителен, и  $y_2$  должна расти по ходу процесса. Однако, такой случай для исследованных нами примеров оказался не характерным.

В растворителях с низким содержанием полярной составляющей (25% - и 10%-ная смеси) при достаточно высоких концентрациях реагентов доля члена (I) в уравнении (5) становится ничтожной. Поэтому выражение для скорости сводится к

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (\alpha - x)(\beta - 2x)^2 + k_\alpha (\alpha - x)(\beta - 2x)x \quad (10)$$

После соответствующих преобразований при условии, что  $2\alpha = \beta$ , находим:

$$\frac{x(2\alpha - x)}{\alpha^2 + (\alpha - x)^2} = k_3 + k_\alpha \cdot \frac{1}{t} \int_0^t \frac{x}{\beta - 2x} dt \quad (11)$$

Левая часть равенства (II), обозначаемая  $y_3$  и представляющая собой текущую константу скорости третьего порядка, линейно зависит от величины  $\frac{1}{t} \int_0^t \frac{x}{\beta - 2x} dt$ . По уравнению (II) производилась обработка данных, приведенных на рис. 4.

Рассчитанные тем или иным способом значения  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_\alpha$  для различных ацилируемых аминов и различных сред приведены в табл.3. Исключение составляет реакция  $n$ -анизидина с ПНБСБ, для которой не приведены значения  $k_\alpha$ , так как в силу того, что  $k_\alpha \ll 2k_3$ , определенные величины  $k_\alpha$  сопряжены с большими ошибками.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе экспериментальных данных мы в первую очередь сосредоточим внимание на двух вопросах: 1) как влияют структурные изменения в молекулах реагирующих веществ на скорость каждого из рассматриваемых параллельных процессов и 2) какое воздействие оказывает изменение среды на скорость изучаемой реакции. В последнем случае будут высказаны лишь некоторые качественные соображения.

Во-первых, представляло интерес выяснить, не связано ли ускоряющее действие нитробензола с каталитическим механизмом ([9], стр. 286). С этой целью была исследована ско-

Таблица 3

Значения  $k_2 \cdot 10^3$ ,  $k_3 \cdot 10^3$  и  $k_a \cdot 10^3$  для реакции аминов  $R-\text{NH}_2$  с ПНБСБ в бензоле, нитробензоле и их смесях при 25°

k	R	Нитро-бензол	75%-ная смесь	50%-ная смесь	25%-ная смесь	10%-ная смесь	Бензол*
$k_2$	ОСН <sub>3</sub>	329±3	131±1	27,6±0,6	1,81±0,9	-	-
	СН <sub>3</sub>	73,8±1,2	25,9±0,4	4,29±0,76	0,415±0,053	-	-
	H	15,2±0,3	4,61±0,10	0,868±0,082	0,0281±0,0074	-	-
	Cl	1,98±0,08	0,592±0,028	0,101±0,013	-	-	-
$k_3$	ОСН <sub>3</sub>	-	-	507±47	208±19	71,4±4,5	8,45±0,66
	СН <sub>3</sub>	-	-	94,0±9,8	29,3±1,3	10,7±1,0	3,40±0,65
	H	-	-	10,7±1,2	4,34±0,16	0,964±0,120	-
	Cl	-	-	1,80±0,02	0,323±0,042	0,0553±0,0066	-
$k_a$	ОСН <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	43,2±2,5
	ОН <sub>3</sub>	-	-	188±21	83,9±1,8	52,5±7,0	38,0±5,3
	H	-	-	21,4±2,4	9,20±0,90	3,14±0,02	-
	Cl	-	-	3,60±0,04	1,90±0,22	0,455±0,081	-

\* Данные по ацилированию *n*-анизида взяты из [1].

рость ацилирования  $n$  - анизида ПНБСБ в бензоле, содержащем добавки 0,1м. и 0,2м нитробензола, которые должны мало повлиять на физические свойства среды. Как видно из рис.5, указанные количества нитробензола в бензоле не изменяют скорость ацилирования, тогда как значительное содержание полярного растворителя в смеси приводит к резкому нарастанию скорости. Последнее указывает на то, что ускоряющее действие нитробензола вряд ли имеет каталитическую природу, а скорее всего определяется высокой полярностью этого растворителя.

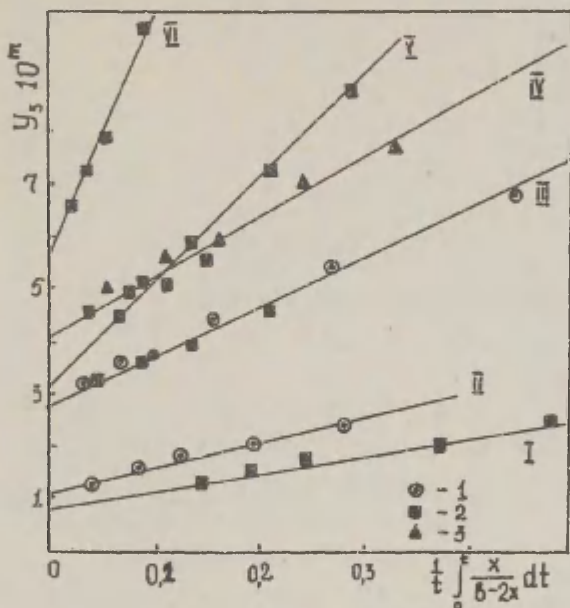


Рис.4. Зависимость  $Y, \cdot 10^m$  от  $\frac{1}{t} \int_0^x \frac{x}{\delta-2x} dt$  для реакций анилина (I),  $n$  - толуидина (II),  $n$  - хлоранилина (VI) с ПНБСБ в 10%-ном и  $n$  - толуидина (III), анилина (IV),  $n$  - хлоранилина (V) с ПНБСБ в 25%-ном нитробензоле: I -  $2\alpha = \beta = 0,06$ ; II -  $2\alpha = \beta = 0,1$ ; III -  $2\alpha = \beta = 0,20$ . Для I -  $m=3$ , II -  $m=2$ , III -  $m=2$ , IV -  $m=3$ , V -  $m=4$  VI -  $m=5$ .

Из схемы (I) видно, что продукты реакции, а значит и переходное состояние полярнее, чем исходные вещества. Поэтому оно должно быть более сольватированным полярными молекулами нитробензола, что ведет к снижению энергии активации и, следовательно, к увеличению скорости ( [9] , стр.279 ).

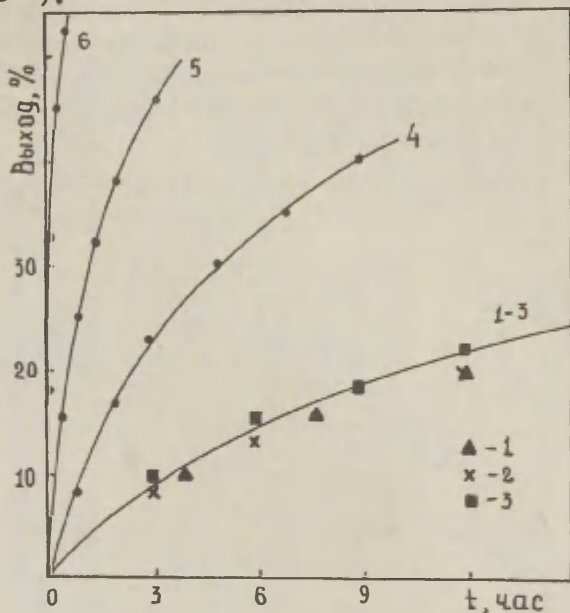


Рис. 5. Кинетические кривые реакции *n*-анизидина с ПНБСБ ( $2\alpha = \beta = 0,02$ ) в бензоле (I) и его смесях с нитробензолом: 2 - 0,1м., 3 - 0,2м., 4 - 10%-ная, 5 - 25%-ная, 6 - 50%-ная смеси.

С другой стороны, наряду с ускорением процесса ацилирования добавление нитробензола к бензолу, как уже отмечалось ранее, приводит к изменению общей кинетической картины взаимодействия. Последнее иллюстрирует пример на рис.6, из которого видно, что наблюдается постепенное изменение порядка реакции (рассчитан по [13]) при переходе от бензола к нитробензолу через их смеси.

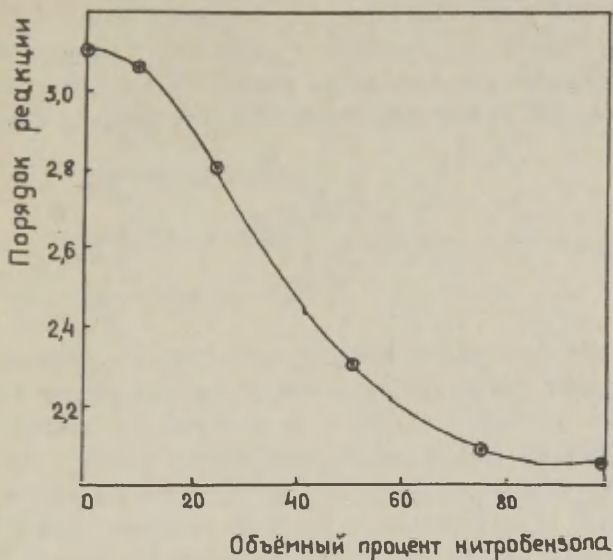
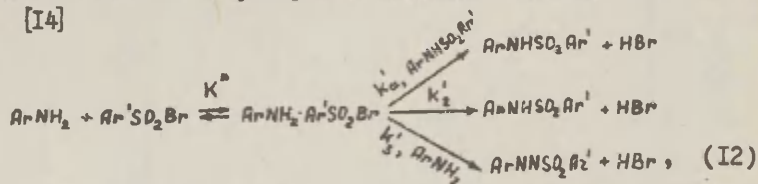


Рис.6. Изменение порядка реакции *n*-анизидина с ПНБСБ ( $2\alpha = \beta = 0,02$ ) при переходе от бензола к нитробензолу через их смеси.

Как показывают данные табл.3, нитробензол способствует увеличению скорости не только бимолекулярной реакции, но и всех каталитических процессов. Однако, его действие в отношении каждого из параллельных потоков проявляется по-разному. Так, из рис. 7 видно, что наиболее резкое ускорение характерно для константы скорости бимолекулярно-

го взаимодействия, тогда как каталитические константы скорости претерпевают при этом относительно меньшее изменение. Вот почему доля различного рода каталитических процессов в индивидуальном нитробензоле и его 75%-ной смеси становится ничтожной в сравнении с некаталитическим ацилированием. Это можно объяснить следующим образом. Если для суммарного взаимодействия принять схему [14]



то видно, что в определяющей скорости стадии некаталитическая реакция представляет мономолекулярный распад промежуточного продукта ( $k'_2$ ), в то же время каталитические процессы требуют столкновения двух частиц: промежуточного соединения и катализатора ( $k'_1$  и  $k'_3$ ). Из-за сольватации полярным нитробензолом и без того больших молекул реагентов в этом случае возникают, по-видимому, значительно большие затруднения, чем для некаталитического ацилирования (ср. [7,16]).

Рис.7 также показывает, что между логарифмами констант как бимолекулярного, так и тримолекулярных процессов и молярной долей нитробензола отсутствует линейная зависимость. Как известно [15а], ее соблюдение свидетельствует с том, что взаимодействие с обеими составляющими растворителя как в исходном, так и в активированном состояниях протекает по одному и тому же однородному механизму. Поэтому необходимо допустить, что на рассматриваемые реакции в смеси растворителей оказывает влияние не только полярность среды, но и в какой-то мере специфическая сольватация реагентов молекулами растворителя. Интересно отметить, что с точки зрения механизма влияния на скорость сольватиза третичного хлористого бутила оба использованные нами растворители являются совершенно однотипными [15б].



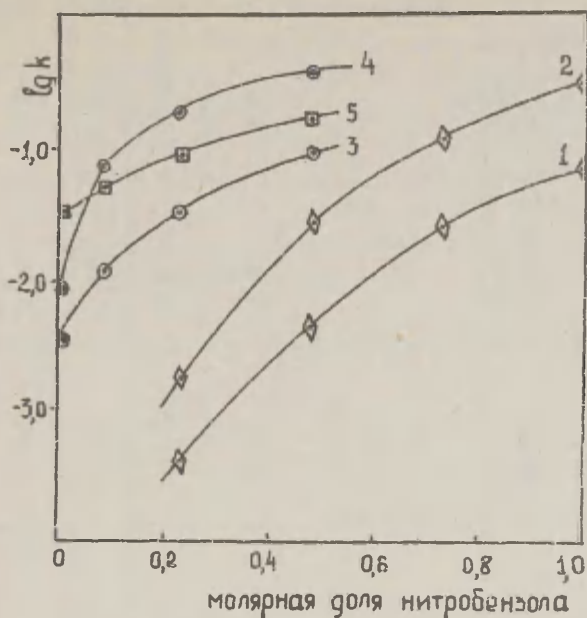


Рис.7. Изменение  $\lg k_2$  (1,2),  $\lg k_3$  (3,4) и  $\lg k_5$  (5) для реакции ароматических аминов с ПНЕСБ с увеличением молярной доли нитробензола в смешанном растворителе: 1,3,5 - *n*-толуидин; 2 и 4 - *n*-анизидин.

На рис.8 изображена линейная зависимость между логарифмами констант скорости ( для бимолекулярного и тримолекулярного процессов ) и  $\sigma$ -постоянными Хаммета [19]. Замечательно то, что наклон линий является приблизительно одинаковым как для различных растворителей, так и для различных процессов. Первое свидетельствует о том, что взаимодействие заместителей с реакционным центром в полярном растворителе по интенсивности примерно такое же, как и в неполярном. Совершенно идентичное явление наблюдается при ацилировании ароматических аминов ангидридами и галоидангидридами карбоновых кислот [3,7,16,17]. Табл.4 содержит рассчитанные значения  $\rho_2$  для бимолекулярного

Таблица 4

Значения  $\rho_2$ ,  $\rho_3$ ,  $\rho_a$  и  $\lg k_2^\circ$ ,  $\lg k_3^\circ$ ,  $\lg k_a^\circ$  для реакции ароматических аминов с ПНБСБ в смесях нитробензола с бензолом при 25° ( $\rho$  — коэффициент корреляции [18]).

Зависимость	$\rho$ , $\lg k^\circ$	Нитро-бензол	75%-ная смесь	50%-ная смесь	25%-ная смесь	10%-ная смесь
$\lg k_2 = \lg k_2^\circ + \rho_2 \sigma$	$\rho_2$	-3,80	-4,02	-4,12	-	-
	$\lg k_2^\circ$	-1,82	-2,31	-3,06	-	-
	$\tau$	0,9990	0,9995	0,9998	-	-
$\lg k_3 = \lg k_3^\circ + \rho_3 \sigma$	$\rho_3$	-	-	-4,26	-4,80	-5,63
	$\lg k_3^\circ$	-	-	-1,83	-2,38	-2,99
	$\tau$	-	-	0,9960	0,9999	0,9996
$\lg k_a = \lg k_a^\circ + \rho_a \sigma$	$\rho_a$	-	-	-4,28	-4,08	-5,20
	$\lg k_a^\circ$	-	-	-1,53	-1,87	-2,32
	$\tau$	-	-	0,9900	0,9840	0,9880

взаимодействия, а также  $\rho_1$  и  $\rho_2$  для тримолекулярных процессов. Более высокое значение  $\rho$  для ацилирования арилсульфогалогенидами по сравнению с таковым, полученным для реакции ароматических аминов с ангидридами и галлоидангидридами карбоновых кислот в различных растворителях ( $\rho_2$  колеблется в интервале  $-2,0 - 3,1$  [16]), свидетельствует о большей чувствительности реакционного центра к введению заместителя в молекулу ацилируемого амина в рассматриваемом случае.

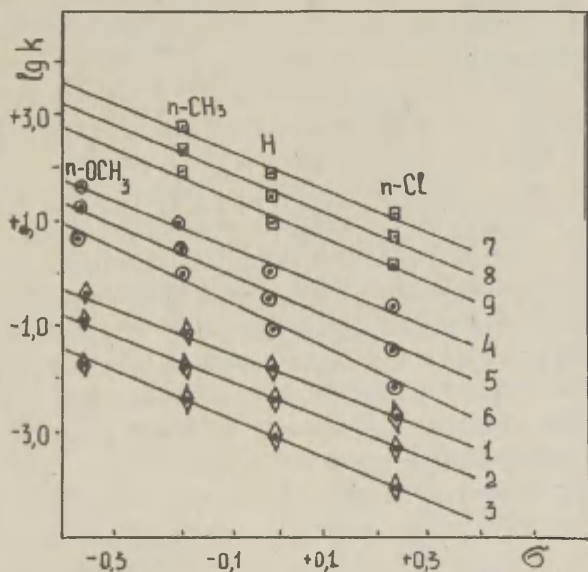


Рис.8. Зависимость  $\lg k_2$  (1,2,3),  $\lg k_3 + 2,00$  (4,5,6),  $\lg k_4 + 3,50$  (7,8,9) от  $\sigma$  для реакции ароматических аминов с ПНБСЕ в бензол-нитробензольных смесях: 1 - нитробензол; 2 - 75%-ная; 3,4,7 - 50%-ная; 5,8 - 25%-ная и 6,9 - 10%-ная смеси.

На первый взгляд представляется неожиданной близость значений  $\rho_2$  с  $\rho_3$  и  $\rho_\alpha$ , особенно, если учесть, что  $\rho_3$  и  $\rho_\alpha$  должны быть сложными величинами. Однако, это становится более понятным из нижеследующего анализа (дальнейшие рассуждения относятся к процессу, катализируемому арилсульфанилидом, так как для реакции с участием двух молекул амина они совершенно аналогичны).

При более строгом подходе в применении корреляционных уравнений для случая изучаемой реакции необходимо принять во внимание, что изменение  $k_3$  и  $k_\alpha$  под влиянием структурных факторов происходит в результате перемени природы заместителя одновременно как в исходном веществе (амине), так и в катализаторе. Поэтому здесь более оправдано применение метода перекрестной корреляции [19,20]:

$$\lg k_\alpha^{ij} = \lg k_\alpha^{oo} + \rho_\alpha^{io} b_i + \rho_\alpha^{oj} b_j + \rho_\alpha' b_i b_j, \quad (13)$$

где индексы  $o$ ,  $i$  и  $j$  относятся соответственно к стандартному заместителю и к заместителям в молекуле ацилируемого амина и катализатора;  $\rho_\alpha^{io}$  — мера чувствительности реакционного центра к введению заместителя в ацилируемый амин при условии, что в молекуле арилсульфанилида стандартный заместитель;  $\rho_\alpha^{oj}$  — соответствующая величина при введении заместителя в молекулу катализатора, когда ацилируемый амин имеет стандартный заместитель;  $\rho_\alpha'$  характеризует чувствительность реакционного центра к одновременному введению заместителей. Так как в исследуемом нами случае  $b_i = b_j$ , то (13) можно записать в виде;

$$\lg k_\alpha^{ij} = \lg k_\alpha^{oo} + (\rho_\alpha^{io} + \rho_\alpha^{oj}) b + \rho_\alpha' b^2 \quad (14)$$

Расчет по методу наименьших квадратов приводит к значению  $\rho_\alpha'$ , практически равному нулю. Это говорит о том, что замещение в ядре катализатора не оказывает влияния на взаимодействие реакционного центра с заместителем в ядре ацилируемого амина, и наоборот. С учетом данного обстоятельства (14) превращается в

$$\lg k_a^{\psi} = \lg k_a^{oo} + (\rho_a^{io} + \rho_a^{\psi})\sigma \quad (15)$$

Здесь  $(\rho_a^{io} + \rho_a^{\psi})$  представляет собой приведенное в табл. 4 значения  $\rho_a$ . Аналогичным образом устанавливаем, что константы  $\rho_3$  в табл. 4 соответственно равны  $(\rho_3^{io} + \rho_3^{\psi})$  (только здесь, естественно, индекс  $j$  относится к заместителю в молекуле амина, выступающего в качестве катализатора).

Как уже отмечалось выше, хамметтовские постоянные для реакций различных ароматических аминов с ангидридами и галоидангидридами карбоновых кислот в бензоле и нитробензоле одинаковы как для некаталитических реакций, так и для реакций, катализируемых карбоновыми кислотами [7, 16, 17]. При допущении определенной аналогии в механизмах указанной реакции и исследуемой нами будет, по-видимому, соответствовать действительно следующее равенство  $\rho_3^{io} = \rho_2 = \rho_a^{io}$ . Тогда близость  $\rho_2$  с  $\rho_3$  и  $\rho_a$  объясняется малым значением  $\rho_1^{\psi}$  и  $\rho_a^{\psi}$ , что означает низкую чувствительность реакционного центра к введению заместителя как в молекулу амина, являющегося катализатором, так и  $n$ -нитробензолсульфанилида. Равенство  $\rho_3^{io} = \rho_2 = \rho_a^{io}$ , иллюстрирующее результат неизменности  $\rho$  при переходе от некаталитического взаимодействия к каталитическим процессам, может служить достаточным доводом в пользу того, что все три реакции между собой весьма близки, т.е. имеют родственный механизм на некаталитической и каталитической стадиях, как это отражено в схеме (12).

## В Ы В О Д Ы

I. Исследована кинетика реакций ряда ароматических аминов с ПНБСБ в различных смесях нитробензола с бензолом и самом нитробензоле при 25°.

2. Показано, что вплоть до 50%-ного содержания нитробензола в смеси реакции протекает по нескольким параллельным потокам: бимолекулярному ( $k_2$ ) и катализируемому второй молекулой амина ( $k_3$ ) и арилсульфанилидом ( $k_\alpha$ ), и скорость ее описывается уравнением:

$$-\frac{d[Ar'SO_2Br]}{dt} = \{k_2 + k_3[ArNH_2] + k_\alpha[ArNH'SO_2Ar']\}[ArNH_2][Ar'SO_2Br]$$

В 75%-ном нитробензоле и индивидуальном растворителе наблюдается неосложненное катализом бимолекулярное взаимодействие. Это объясняется тем, что с увеличением полярности растворителя соотношение между  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_\alpha$  изменяется в пользу  $k_2$ . Рассчитаны значения  $k_2$ ,  $k_3$ , и  $k_\alpha$  во всех изучаемых смесях растворителей.

3. Наблюдается линейная зависимость между  $\lg k_2$ ,  $\lg k_3$ ,  $\lg k_\alpha$  и  $\sigma$ -постоянными Хамметта. Так как изменение  $k_3$  и  $k_\alpha$  под влиянием структурных факторов происходит вследствие перемены природы заместителя одновременно как в ацилируемом амине, так и в катализаторе,  $\rho_3$  и  $\rho_\alpha$  являются сложными величинами. Для их расшифровки использован метод перекрестной корреляции.

4. В связи с тем, что константы  $\rho$  мало изменяются не только с переменной растворителя, но и также характера реакции при переходе от некаталитического процесса к каталитическому, сделано заключение о сходном механизме всех этих реакций в разных средах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, ЖОХ, в печати
2. A. Bose, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1958, 4085
3. N. Venkataraman, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1960, 4986
4. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, ЖОХ, 32, 2290 (1962)
5. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, в печати
6. Л.В.Курицын, Н.К.Воробьев, Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 7, 400 (1964)



7. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, ЖОХ, 33, 2287 (1963)
8. Р.Белл. Исследование гомогенных процессов. В сб. Катализ, ИЛ, М., 14 (1957)
9. К.Ингольд. Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, М. (1959)
10. Словарь орг.соед., а) 3, 779 (1949); б) 1, 431 (1949)
11. Ю.В.Линник. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, Изматгиз, М., 136 (1958)
12. W.Dixon, F.Massey. Introduction to Statistical Analysis, Mc Graw-Hill Book Co., N.Y.-Toronto-L., 277 (1957)
13. Wen Ysuan Chang, J. Phys. Chem., 61, 819 (1957)
14. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ДАН СССР, 160, 1124 (1965)
15. В.А. Пальм, В сб. Реакционная способность органических соединений, Тарту, 1, вып.1, а) 128 (1964); б) 140 (1964)
16. Л.М.Литвиненко, Укр.хим.ж., 30, 317 (1964)
17. Л.М.Литвиненко, Изв.АН СССР, ОХН, 1962, 1737
18. Л.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Л., 503 (1963)
19. В.А.Пальм, Успехи химии, 30, 1069 (1961)
20. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959)

# The Kinetics of the Reaction of the Aromatic Amines with Para-nitro-benzenesulfonyl Bromide in the Mixtures of Benzene with Nitrobenzene

L.M.Litvinenko, V.A.Savelova, V.J.Kotshkalda  
Donetsk Physics and Technology Institute, Donetsk State  
University, Donetsk, U.S.S.R.

Received November 1, 1965.

## S u m m a r y

The kinetics of the interaction of p-anisidine, p-toluidine, aniline and p-chloroaniline with p-nitro-benzenesulfonyl bromide in various mixtures of nitrobenzene and benzene and in pure nitrobenzene at 25°C was investigated. Up to the 50% content of nitrobenzene in the reaction medium the total reaction was shown to proceed in three simultaneous parallel paths: 1) bimolecular ( $k_2$ ), non-catalyzed reaction; 2) catalyzed by the second molecule of amine ( $k_3$ ); 3) catalyzed by srene-sulfonanilide ( $k_2$ ).

The following expression for the total-rate equation could be giwen:

$$-\frac{d[Ar'SO_2Br]}{dt} = \left\{ k_2 + k_3 [ArNH_2] + k_2 [Ar'SO_2 NHAr] \right\} [ArNH_2] [Ar'SO_2Br]$$

In the 75 and 100% nitrobenzene solution the total reaction was not complicated by the catalysis and a simple bimolecular interaction took place, because the following nonequality  $k_2 \gg k_3 \approx k_2$  for the nitrobenzene-rich media was shown to be present (see Fig.7, Table 3).

The specific rate constants of all parallel processes were determined. The influence of the substituents in the amine molecule on various processes was correlated in terms of the Hammett equation (Fig.8). The calculated  $\rho$  - values for the different media and for different processes are presented in Table 4.  $\rho_3$  and  $\rho_\alpha$  - values are complex quantities, and for their estimation the crossing (multiple) correlation method was used. The rho-values for polar and nonpolar media are quite close to one another. This witnesses to the fact that electrical effects are similarly transferred to the reaction centre in both media.

The practical coincidence of the rho-values for non-catalytic and catalytic processes suggests that the mechanisms of these parallel reactions are very similar.



таблица 1.

Строение мероцианинов общей  
формулы А.

условный № краси- теля	$Z$	$R_1$	$R_2$	$R_3$
1301	S	H	п-метоксифенил	H
1308	S	H	фенил	H
1336	O	H	фенил	H
1346	S	H	$\alpha$ -кумаронил	H
1351	O	H	п-метоксифенил	H
1353	O	H	$\alpha$ -кумаронил	H
1606	O	фенил	фенил	CH <sub>3</sub>
1607	O	фенил	фенил	H
1673	S	$\alpha$ -фурил	H	H
1674	S	H	$\alpha$ -фурил	H
1752	O	фенил	фенил	H
1754	S	H	$\alpha$ -нафтил	H
1811	S	H	п-нитрофенил	H
1817	O	H	п-нитрофенил	H
1820	S	H	$\beta$ -нафтил	H
1874	O	H	фенил	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Таблица 2а

Влияние растворителя на спектры поглощения меропиакинов  
общей формулы А.

Условный номер ра- створите- ля.	растворитель	λ <sub>max</sub> красителя:							
		1301	1308	1336	1346	1351	1353	1606	1607
1	н-Гексан	524	522	481	528	485	487	506	486
2	Циклогексан	528	-	485	532	488	491	507	488
3	о ф и р	541	537	497	543	501	501	511	497
4	Четыреххлористый углерод	541	537	497	544	501	501	520	501
5	диоксан	546	542	503	550	506	507	517	506
6	бенаол	549	545	503	551	507	508	519	506
7	Ацетон	553	549	509	556	513	513	515	509
8	хлорбензол	553	550	507	556	512	512	521	510
9	хлороформ	557	-	511	559	516	515	524	514
10	диметилформамид	563	559	516	567	521	522	520	516
11	стиловый спирт	559	556	515	564	518	519	522	514
12	пиридин	563	559	517	568	521	522	524	517
13	нитробензол	571	565	518	571	528	525	525	518
14	Уксусная кислота	559	557	514	566	519	521	522	516
15	динолин	569	565	524	573	525	527	530	521
16	анилин	572	570	528	578	530	533	531	527



Таблица 26

Влияние растворителя на спектры поглощения мероцианинов общей формулы А  
(продолжение таблицы 2а)

условный номер ра- створите- ля.	растворитель	λ <sub>max</sub> красителя:							
		1673	1674	1752	1754	1811	1817	1820	1874
1	н-Гексан	504	523	464	508	н.р.	н.р.	488	487
2	Циклогексан	508	527	466	511	527	н.р.	491	490
3	о ф и р	518	538	474	521	557	517	498	497
4	Четыреххлористый углерод	519	538	480	523	560	516	501	500
5	диоксан	524	544	479	526	563	522	502	498
6	бензол	526	546	482	528	564	521	505	502
7	ацетон	531	550	483	535	568	528	507	503
8	лорбензол	532	552	486	533	570	528	508	503
9	лороформ	536	555	492	539	570	531	509	506
10	диметилформамид	540	561	490	542	579	539	514	506
11	этиловый спирт	537	559	491	540	573	531	514	504
12	пиридин	540	562	491	543	581	540	515	507
13	нитробензол	545	566	493	545	585	545	517	510
14	Уксусная кислота	539	560	495	542	575	534	516	505
15	линолин	545	568	496	546	588	546	520	512
16	анилин	551	576	504	553	590	549	524	515

личных растворителях, по оси ординат —  $\lambda_{\text{max}}$  другого в тех же растворителях. Точки пересечения одноименных абсцисс и ординат для всех рассмотренных пар группировались около прямых линий, т.е. во всех случаях имела место пропорциональная чувствительность сопоставляемых красителей к действию растворителей (рис.1) . Однако степень линейной корреляции сольватохромного сдвига двух сопоставляемых красителей для равных пар была различной. Очевидно, чем сильнее разброс точек, тем хуже выполняется пропорциональная чувствительность двух сопоставляемых красителей, тем сильнее различаются их сольватохромные свойства и тем ниже коэффициент линейной корреляции.

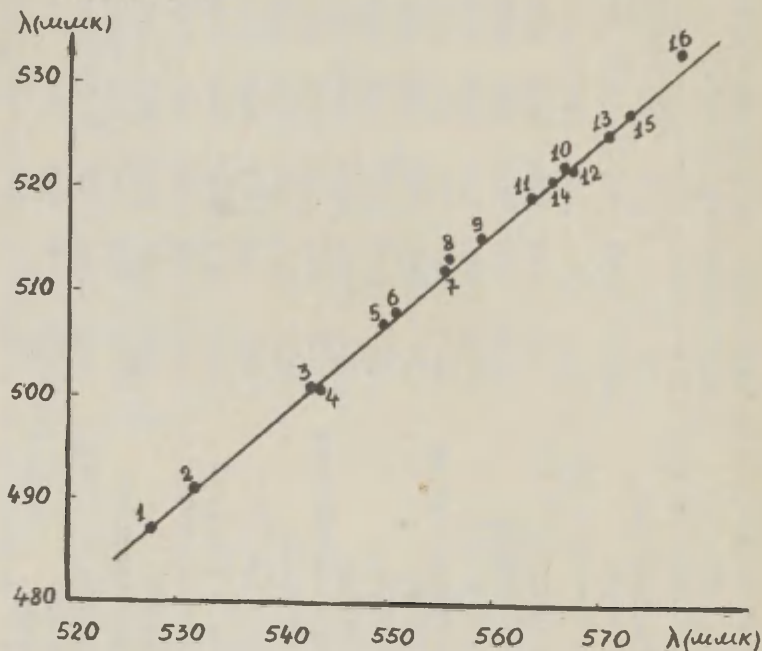


Рис.1. Сопоставление чувствительности к действию растворителей красителя 1353 ( $\lambda_{\text{max}}$  отложены по оси ординат) и красителя 1346 ( $\lambda_{\text{max}}$  отложены по оси абсцисс). Номера растворителей см. в табл. 1.

Расчет коэффициентов корреляции " $z$ " для нескольких пар красителей общей формулы (А) позволил показать, что замена гетероатома ( $Z$ ) обычно мало влияет на характер сольватохромии вещества. Так, при сопоставлении сольватохромных свойств пары красителей 1346 ( $R_2$  = кумаронил;  $Z = S$ ) и 1353 ( $R_2$  = кумаронил;  $Z = O$ ) коэффициент корреляции  $z = 1,000 \pm 0,000$ ; для 1351 ( $R_2$  = метоксифенил;  $Z = O$ ) и 1301 ( $R_2$  = метоксифенил;  $Z = S$ )  $z = 0,999 \pm 0,0005$ ; для 1817 ( $R_2$  = нитрофенил;  $Z = O$ ) и 1811 ( $R_2$  = нитрофенил;  $Z = S$ )  $z = 0,995 \pm 0,0027$ . Особняком стоит пара красителей 1308 ( $R_2$  = фенил;  $Z = S$ ) и 1386 ( $R_2$  = фенил;  $Z = O$ ), для которой  $z = 0,991 \pm 0,0048$ . Подробнее сольватохромия наведенных выше красителей будет рассмотрена ниже.

Не влияет на однотипность взаимодействия с растворителями перемещение фурильного радикала на положение 5 тиавольного ядра в положение 4. Для пары красителей 1674 ( $R_1$  = Н;  $R_2$  = фурил;  $Z = S$ ) и 1673 ( $R_1$  = фурил;  $R_2$  = Н;  $Z = S$ ) коэффициент корреляции  $z = 0,999 \pm 0,0005$ .

Краситель 1336 ( $R_1$  = Н;  $R_2$  =  $C_6H_5$ ;  $Z = O$ ) и дивамещенный краситель 1607 ( $R_1$  =  $C_6H_5$ ;  $R_2$  =  $C_6H_5$ ;  $Z = O$ ) имеют довольно близкие сольватохромные свойства, т.к.  $z = 0,998 \pm 0,0035$ .

Заметно влияет на характер сольватохромии красителя введение в полиметиновую цепочку этоксигруппы. Для пары красителей 1336 ( $R_2$  = фенил;  $R_3$  = Н;  $Z = O$ ) и 1874 ( $R_2$  = фенил;  $R_3$  = этоксигруппа;  $Z = O$ ) коэффициент корреляции  $z = 0,975 \pm 0,012$ . Еще сильнее понижен коэффициент корреляции при введении в полиметиновую цепь метильной группы. Для пары красителей 1607 ( $R_1$  = фенил;  $R_2$  = фенил;  $R_3$  = Н;  $Z = O$ ) и 1606 ( $R_1$  = фенил;  $R_2$  = фенил;  $R_3$  = метил;  $Z = O$ ) коэффициент  $z = 0,943 \pm 0,0277$ .

Проведенное выше рассмотрение показывает, что коэффициент линейной корреляции  $z$  (в дальнейшем мы будем называть эту величину "коэффициентом пропорциональной чувствительности") является удобной характери-

стикой при сопоставлении сольватохромных свойств двух красителей, однако более интересно было бы сопоставить сольватохромные свойства не двух, а нескольких красителей. В то же время коэффициент пропорциональной чувствительности должен зависеть от многих структурных особенностей. Сопоставлять численные значения коэффициента имело смысл для достаточно близких в структурном отношении красителей с какими-то однотипными изменениями строения.

Мы выбрали из числа изученных веществ 8 красителей уже упоминавшихся ранее: четыре красителя ряда оксазола (1353; 1351; 1817; 1336) с различными заместителями ( $R_2$ ) и четыре красителя ряда тиазола (1346; 1301; 1811; 1308) с такими же заместителями. Были рассчитаны коэффициенты пропорциональной чувствительности для 28 пар, составленных из этих 8 красителей. Было решено, используя полученные коэффициенты, сделать попытку расположить мероцианиновые красители в ряд таким образом, чтобы красители, находящиеся в непосредственной близости друг от друга, имели наиболее высокий коэффициент пропорциональной чувствительности.

Задача расположения в ряд растворенных веществ по степени однородности их взаимодействия с большой серией растворителей, насколько нам известно, до сих пор не ставилась. Разрешима ли она, заранее сказать было нельзя. Это зависело, в частности, и от того, насколько тонкой и закономерной количественной характеристикой являются коэффициенты пропорциональной чувствительности. Переставляя 8 веществ, можно расположить их в ряд более, чем 20 000 различных способов. Перед нами стояла задача — найти то расположение, которое является оптимальным. Ориентируясь в основном на величину коэффициентов пропорциональной чувствительности красителя 1817 (а также 1811) мы смогли получить таблицу 3, в которую вошло 6 из восьми взятых красителей.

таблица 3

Коэффициенты пропорциональной чувствительности при сопоставлении чувствительности к действию растворителей красителей формулы А.

условный номер красите- ля.	1353	1346	1351	1301	1817	1811
1353	1	$1,000 \pm 0,0000$	$0,995 \pm 0,0025$	$0,993 \pm 0,0035$	$0,982 \pm 0,0096$	$0,955 \pm 0,0226$
1346	$1,000 \pm 0,0000$	1	$0,995 \pm 0,0025$	$0,983 \pm 0,0035$	$0,984 \pm 0,0085$	$0,958 \pm 0,0211$
1351	$0,995 \pm 0,0025$	$0,995 \pm 0,0025$	1	$0,999 \pm 0,0005$	$0,989 \pm 0,0059$	$0,968 \pm 0,0162$
1301	$0,993 \pm 0,0035$	$0,993 \pm 0,0035$	$0,999 \pm 0,0005$	1	$0,990 \pm 0,0053$	$0,966 \pm 0,0164$
1817	$0,982 \pm 0,0096$	$0,984 \pm 0,0085$	$0,989 \pm 0,0059$	$0,990 \pm 0,0053$	1	$0,995 \pm 0,0027$
1811	$0,955 \pm 0,0226$	$0,958 \pm 0,0211$	$0,968 \pm 0,0162$	$0,966 \pm 0,0164$	$0,995 \pm 0,0027$	1



В верхней строке и первом столбце таблицы 3 указаны условные номера обследованных мероцианиновых красителей. В каждой из клеточек приведен коэффициент пропорциональной чувствительности для пары красителей. Номер одного из них указан в строке, другого — в столбце. Главная диагональ соответствует сопоставлению красителя самого с собой. диагонали, ближайшие к главной, соответствуют ближайшим соседям в ряду. Следующие диагонали — соседям через 1 и т.д. При удалении от главной диагонали вправо и влево по любой строке (или вниз и вверх по любому столбцу) коэффициенты корреляции должны убывать. Как видно, это действительно имеет место.

В табл. 3 красители расположены в такой последовательности: 1353, 1346, 1351, 1301, 1817, 1811. Заранее нельзя было сказать, будет ли иметься явная взаимосвязь между химическим строением растворенных веществ и их положением в ряду, построенном благодаря применению метода пропорциональной чувствительности.

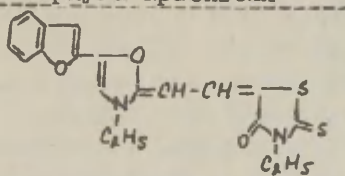
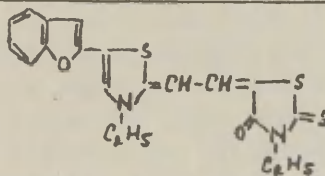
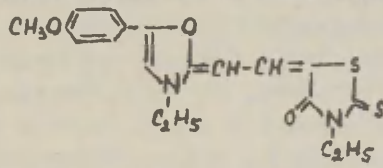
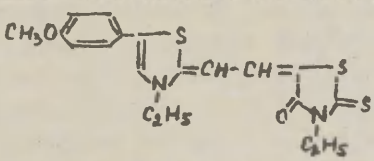
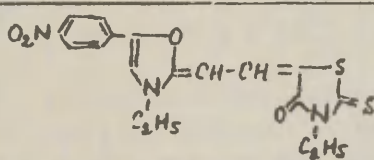
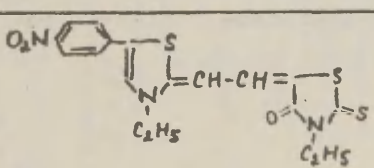
Мы выписали формулы красителей, соответствующие тем условным номерам, под которыми они фигурировали в таблице 3, и получили таблицу 4. Видно, что соседями в ряду оказались вещества с одинаковыми заместителями (1353 и 1346; 1351 и 1301; 1817 и 1811) и закономерно чередующимися гетероатомами. Таким образом здесь коэффициенты пропорциональной чувствительности оказываются достаточно тонкой характеристикой сольватохромных свойств близких по строению веществ.

Особо следует остановиться на паре красителей 1308 ( $R_2$  = фенил;  $z = S$ ) и 1336 ( $R_2$  = фенил;  $z = O$ ), которые не удалось ввести в таблицу 3. Если выписать красители, родственные красителю 1336, в порядке убывания коэффициентов пропорциональной чувствительности (табл. 5), то получается тот же ряд, что и в таблице 3 (1353, 1346, 1351, 1301, 1817, 1811), если не принимать во внимание красителя 1308. Близкий ряд может быть



Таблица 4

Мероцианиновые красители, расположенные в ряд с помощью метода пропорциональной чувствительности.

№ кра- сителя	Формула красителя	Максимум поглощения
1353		519
1346		564
1351		518
1301		559
1817		531
1811		573

получен при рассмотрении "родственников" красителя 1308 (табл. 6). Правда, здесь для трех красителей (1353, 1301 и 1351) коэффициенты пропорциональной чувствительности одинаковы и этот ряд до некоторой степени зависит от произвола авторов, но характерно, что и здесь красители 1336 и 1308 разделены целой группой других красителей. Нам кажется, что результаты, систематизированные в таблицах 3, 4, 5 и 6 можно интерпретировать следующим образом.

Заместитель  $R_2$  оказывает определяющее влияние на характер сольватохромии в рассматриваемом ряду красителей, если он представляет собой более или менее полярную группу (кумаронил, метоксифенил, нитрофенил), содержащую наряду с атомами углерода и водорода атомы других элементов. Это может, например, объясняться избирательной сольватацией заместителя. Не случайно в табл. 4 рядом оказались вещества с одинаковыми заместителями ( $R_2$ ) и разными гетероатомами ( $Z$ ), а не наоборот<sup>х/</sup>. Однако, и влияние гетероатома ( $Z$ ) является опутимым. Оно проявляется в закономерном чередовании атомов O и S у веществ табл. 4.

Если заместитель  $R_2$  представляет собой углеводородный радикал, то он, играя относительно меньшую роль, вносит меньший вклад в сольватацию молекулы и образование сольватохромного эффекта. Особенно строения, которые не были существенными для красителей табл. 4, здесь становятся заметными. Это обусловило сравнительно малую степень "сольватохромного родства" красителей 1336 и 1308 (табл. 5 и 6) и, с

---

х/ Полезно подчеркнуть, что на положение  $\lambda_{\max}$  замена гетероатома ( $Z$ ) оказывает намного большее влияние, чем перемена заместителя ( $R_2$ ). В табл. 4 рядом находятся препараты с различными  $\lambda_{\max}$ .

таблица 5

Сопоставление сольватохромных свойств красителя 1336 с сольватохромными свойствами других красителей.

условный №: красителя, сопоставляе- мого с краси- телем 1336 :	коэффициент пропорци- ональной чувстви- тельности $x/$	$R_1$	$R_2$	$Z$
1336	1.000	H	$C_6H_5$	O
1353	$0,997 \pm 0,0015$	H	кумаронил	O
1340	$0,995 \pm 0,0020$	H	кумаронил	S
1351	$0,991 \pm 0,0040$	H	$CH_3OC_6H_4$	O
1308	$0,990 \pm 0,0050$	H	$C_6H_5$	S
1301	$0,988 \pm 0,0060$	H	$CH_3OC_6H_4$	S
1817	$0,976 \pm 0,0128$	H	$O_2N - C_6H_4$	O
1811	$0,962 \pm 0,0190$	H	$O_2N - C_6H_4$	S

$x/$  при сопоставлении с красителем 1336.

Сопоставление сольватохромных свойств красителя 1303 с сольвато-хромными свойствами других красителей.

условный номер кра- сителя, сопоставля- емого с 1303.	коэффициент пропорциональ- ной чувствительности. <sup>x/</sup>	$R_2$	$Z$
1303	1.000	$C_6H_5$	S
1346	$0.998 \pm 0.0010$	кумаронил	S
1353	$0.997 \pm 0.0016$	кумаронил	O
1301	$0.997 \pm 0.0016$	метоксифенил	S
1351	$0.997 \pm 0.0016$	метоксифенил	O
1336	$0.990 \pm 0.0053$	$C_6H_5$	O
1817	$0.987 \pm 0.0072$	нитрофенил	O
1811	$0.986 \pm 0.0078$	нитрофе нил	S

x/ при сопоставлении с красителем 1303.

другой стороны, не позволило разместить эти красители в табл. 3.

Все, сказанное выше, базируется на ограниченном экспериментальном материале, однако, нам представляется, что коэффициенты пропорциональной чувствительности могут оказаться полезными при изучении сольватохромии и в других рядах органических веществ.

Авторы сердечно благодарны Е.Д.Сыч за участие в выборе объектов исследования и критическое обсуждение материалов статьи.

## ВЫВОДЫ

1. Сопоставляя коэффициенты пропорциональной чувствительности различных пар красителей общей формулы (А) удалось выяснить, что
  - а) обычно красители с различными гетероатомами (Z) однородно взаимодействуют с растворителями;
  - б) перемещение фурильного радикала из положения 4 в положение 5 тиазольного ядра совершенно не влияет на характер взаимодействия красителя с растворителями;
  - в) заметно изменяет характер взаимодействия красителя с растворителями введение этокси- или метильной группы в полиметиновую цепочку.
2. Удалось с помощью коэффициентов пропорциональной чувствительности расположить шесть близких по строению красителей в ряд таким образом, что, чем ближе находятся в ряду красители, тем более однородно они взаимодействуют с растворителями. Обнаружено, что существует связь между химическим строением красителя и его положением в этом ряду.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М.А. Мостославский, В.А. Исмаильский, М.М. Шапкина, ДОХ, 32, 1746 (1962).
2. М.А. Мостославский, М.М. Шапкина, Корреляционные уравнения в органической химии, т.П, стр.119; Тарту, 1963г.

The Application of the Proportional Sensitivity  
Method for Arrangement Solutes in the Degree of Their  
Similarity by Interaction with a Number of Solvents.

M.A. Mostoslavski, M.M. Shapkina  
The Rubezhnoye Branch of NIOPIK,  
Rubezhnoye, Lugansk Region

Received November 25, 1965.

S u m m a r y

For the graphic comparison of the solvatochromic effects of some pairs of merocyanin dyes (general formula A; Table 1)  $\lambda_{\max}$  of the first dye in the different solvents (Table 2a and 2b) were designated as abscissas and  $\lambda_{\max}$  of the second dye in the same solvents as ordinates. The points of the intersection of the corresponding co-ordinates were near the straight lines for all the pairs, i.e. in all the cases the proportional sensitivity of the dyes had occurred (e.g. Fig. 1). The declination of the points was characterised by the correlation coefficient (proportional sensitivity coefficient).

A comparison of proportional sensitivity coefficients for different pairs of dyes (general formula A) enables us to conclude:

a) the dyes with different heteroatoms ( $Z = S$  or  $Z = O$ ) interact similarly with solvents (proportional sensitivity coefficient 1,000 - 0,991).

b) the transfer of furyl radical from position 4 to 5 of the thiasol ring does not affect proportional sensitivity (coefficient 0,999).

c) the introduction of the ethoxy group ( $R_3 = EtO$ ) or methyl ( $R_3 = Me$ ) into the polymethin chain causes proportional sensitivity coefficient of 0,975 or 0,943 respectively.



Table 3 contains the proportional sensitivity coefficients of 6 dyes. The more similar interaction of dyes with solvents is, the nearer these dyes are in the series (Table 4). Two dyes (1308 and 1336) did not fit in this series. Table 5 contains proportional sensitivity coefficients of the dye 1336 (by comparison its sensitivity with sensitivity other dyes). Table 6 contains the proportional sensitivity coefficients of the dye 1308.

The dipolar substituent  $R_2$  (coumaronyl,  $CH_3OC_6H_4$ ,  $O_2NC_6H_4$ ) strongly affects the dye-solvent interaction. Phenyl acts weaklier, other factors predominate.

# О СОЛЬВАТАЦИИ ОСНОВНОГО И АКТИВИРОВАННОГО СОСТОЯНИЙ В СОЛЬВОЛИЗЕ ТРЕТ.БУТИЛХЛОРИДА

Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 22 декабря 1965 г.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ (1 - Уравнение Бренстеда-Бьеррума. 2 - - Подход к изучению активированного состояния. 3 - 0 равновесной сольватации активированного состояния. 4 - - Термодинамические функции взаимодействия. 5 - Кинети- ческие данные).....	Стр. 143
II. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ. (6 - Коэффициенты Генри основного состояния. 7 - Функции $\mathcal{E}_s$ и $\mathcal{E}_s^*$ . 8 - Ано- мальная сольватация активированного состояния в анилине. 9 - Солевые эффекты. 10 - Другая интерпретация результа- тов Кларка и Тафта).....	148
III. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ. (11 - Основ- ное состояние. 12 - Активированное состояние. 13 - Сравне- ние сольватации двух состояний. 14 - Специфические эффек- ты в системе этиловый спирт-вода. 15 - 0 связи двух слу- чаев аномального поведения функции $E_s$ ).....	158
ВЫВОДЫ.....	167

Термодинамическое направление в кинетике, широко развивавшееся в последние годы, рассматривает вопросы влияния среды на элементарный акт с точки зрения раздельного учета сольватации основного и активированного состояний. Основные работы этого направления посвящены сольволизу трет.бутилхлорида - реакции, хорошо изученной в различных условиях, малоосложненной и в то же время подверженной сильному влиянию среды. Анализ достигнутых в этой области результатов позволяет глубже понять общую проблему влияния среды на скорость и связь ее с термодинамикой и строением растворов. В I части (вводной) рассматриваются некоторые общие вопросы, существенные для понимания результатов, излагаемых во II и III частях работы.

## I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

I. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Термодинамика скоростей реакций<sup>1</sup> связывает константу скорости реакции

$A_1 \rightarrow A_+ \rightarrow B$  с коэффициентами активности основного  $\chi_1$  и активированного  $\chi_+$  состояний, отнесенными к стандартному растворителю, в котором  $k = k_0$ . (I а):

$$k = k_0 \frac{\chi_1}{\chi_+} \dots (1a), \quad k = k_r \frac{h_1}{h_+} \dots (1b)$$

Корректность уравнения Бренстеда-Бьеррума (I а) доказана при изучении влияния ионной силы на скорость реакции между ионами<sup>1</sup>, когда значения  $\chi_i$  удается точно рассчитать по уравнению Дебая-Гюккеля. При изменении среды в широких пределах удобно выбрать в качестве стандартной среды газовую фазу, тогда справедливо уравнение (I б), где  $k_r$  - скорость реакции в газовой фазе,  $h_1$  и  $h_+$  - коэффициенты Генри основного и активированного состояний. Эти уравнения легко получаются из предположения о равновесии между основным и активированным состояниями  $A_1 \rightleftharpoons A_+$ .

2. Подход к изучению активированного состояния. Уравнение (I б) сводит влияние среды на скорость к сольватации основного и активированного состояний. Эту возможность, однако, нелегко использовать: еще не созданы общие методы расчета термодинамических свойств растворенных частиц в зависимости от их строения и среды, тем более почти ничего не известно о свойствах активированных состояний. В этой связи особое значение приобретает косвенный подход<sup>2</sup>, основанный на совместном экспериментальном определении  $k$  и  $h_i$ , с последующим расчетом  $h_+$ . Эта задача требует как кинетических, так и термодинамических экспериментов, причем последние более сложны. Разработка оригинальных приемов позволила в ряде случаев упростить задачу. Получены первые достаточно точные данные по реакции в индивидуальных и смешанных растворителях, по специфическим эффектам в растворах этиловый спирт-вода вблизи менделеевской точки, а также по солевым эффектам. Методы и результаты, касающиеся свободной энергии сольватации, излагаются во II части, а внутренней энергии и энтропии сольватации — в III.

3. О равновесной сольватации активированного состояния. Под равновесной сольватацией частицы в растворе будем понимать состояние системы "частица-оболочка" с минимальной потенциальной энергией по отношению ко всем возможным изменениям оболочки (распределение и ориентация окружающих молекул, локальный состав оболочки в случае смешанных сред и др.) с учетом теплового движения. Функции  $h_i$  и  $h_+$  в (I б) учитывают равновесную сольватацию двух состояний в указанном выше смысле. Активация частицы сопровождается различными изменениями ее строения, поэтому в общем случае сольватная оболочка, равновесная для основного состояния, не будет равновесной по отношению к активированному. Дальнейшее рассмотрение

этого вопроса приводит к противоречию. Если термодинамическое описание (I б) корректно, активация частицы сопровождается изменением структуры сольватной оболочки. С другой стороны, процесс активации длится  $10^{-13}$  сек., за это время оболочка не может измениться.

Выход состоит в предположении, что реакционноспособны не все частицы, находящиеся в основном состоянии (область а на рис I), а лишь те из них (область б), сольватная оболочка которых, измененная тепловым движением, отвечает

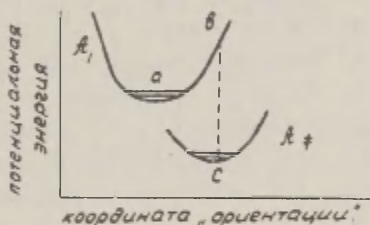


Рис. I. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия частицы с сольватной оболочкой для основного А и активированного А\* состояний от координаты ориентации молекул оболочки.

равновесной оболочке активированного состояния (область с). Прежде чем произойдет реакция, должна измениться оболочка. Путь реакции с точки зрения структуры сольватной оболочки изобразится линией *abc*, причем переход *bc* осуществляется адиабатически, а общий выигрыш энергии, ведущий к увеличению скорости по сравнению с реакцией в газе, определяется лишь разницей уровней *a* и *c*. Таким образом, если эта схема верна, удастся совместить термодинамическое описание сольватации двух состояний с условием адиабатич-

ности активации<sup>ж</sup>.

4. Термодинамические функции взаимодействия. Для количественного описания сольватации удобно перейти от коэффициентов активности к языку термодинамики межмолекулярного взаимодействия<sup>3-8</sup>. В этом подходе, более общем по сравнению с подходами Льюиса<sup>9</sup> и Скотчарда<sup>10</sup> - Киреева<sup>11</sup>, в качестве стандарта используется система без взаимодействия - идеальный газ, имеющий состав, температуру и объем реальной системы. Таким путем вводятся термодинамические функции взаимодействия на уровне свободной энергии ( $\epsilon$ ) и внутренней энергии ( $E$ ). Взаимодействие частиц  $A_1$  и  $A_*$  со своими оболочками при бесконечном разведении (в таких же условиях изучается кинетика) в среде  $C$  учитывается парциальными молярными величинами  $\epsilon_{1c}$  и  $\epsilon_{*c}$ , которые представляют работу против сил взаимодействия при переносе частиц  $A_1$  и  $A_*$  из данной среды в газовую фазу. Если в качестве среды выступает газовая фаза,  $\epsilon_{1c} = \epsilon_{*c} = 0$ . Для расчета  $\epsilon_{1c}$  нужно знать коэффициент Генри  $h_1 = P_c/x_1$ , где  $P_c$  - давление пара  $A_1$  над раствором при молярной доле  $x_1$ , а также парциальный молярный объем  $V_{1c}$  и молярный объем чистого растворителя  $V_c$ <sup>3,7</sup>:

$$\epsilon_{1c} = RT \ln \frac{RT}{h_{1c} V_c} - RT \frac{V_{1c}}{V_c}. \quad (2)$$

О величинах  $V_{1c}$  и  $V_{*c}$  и зависимости их от среды практически ничего не известно. Мы примем  $V_{1c} = V_{*c} = V_1$ , где  $V_1$  - молярный объем чистой жидкости  $A$  (в нашем случае - чистого  $t$ -BuCl), полагая, что это не приведет к большим ошибкам.

---

<sup>ж</sup> Заметим, что мономолекулярную реакцию в растворе можно трактовать как бимолекулярную между частицей и "равновесной оболочкой ее активированного состояния", рассматривая последнюю как некую квазичастицу.



Подставляя (2) и аналогичное выражение для  $\epsilon_{\pm c}$  в (I б), имеем

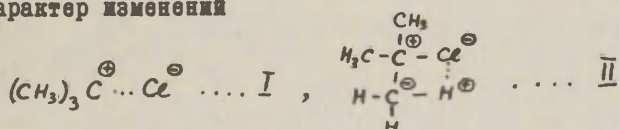
$$RT \ln \frac{k}{k_r} = \epsilon_{\pm c} - \epsilon_{1c} . \quad (3)$$

Изменение скорости реакции при переходе от данной среды к газовой фазе определяется разницей свободных энергий сольватации основного и активированного состояний. Аналогично, изменение энергии активации при переходе от данной среды  $E_A$  к газовой фазе  $E_A^r$  определяется разницей внутренних энергий сольватации основного  $E_{1c}$  и активированного  $E_{\pm c}$  состояний:

$$E_A^r - E_A = E_{\pm c} - E_{1c} . \quad (4)$$

Заметим, что  $E_{1c} = H_{1c} - RT$ , где  $H_{1c}$  — дифференциальная теплота испарения  $A_1$  из растворителя С. Для функций  $\epsilon$  и  $E$  принята обратная система отсчета: потенциальная энергия снижается — взаимодействие ( $\epsilon$ ,  $E$ ) растет.

5. Кинетические данные. Широкое применение уравнения (I б) и вытекающих из него уравнений (3) и (4) требует предположения о единстве механизма реакции (лимитирующей стадии) в различных средах, включая и газовую фазу. Такая гипотеза в общем виде сформулирована в работе<sup>12</sup>. Были высказаны две точки зрения на строение активированного состояния. Согласно классическому представлению Ингольда<sup>13</sup> (для реакции в полярных средах) гетеролиз связей C-Cl в *t*-BuCl протекает через линейное активированное состояние I. Согласно другому взгляду<sup>12</sup> в активации принимает участие один из атомов водорода *t*-Bu-группы — II. Хотя характер изменений



молекулы при активации еще не вполне ясен, предположение о едином пути активирования на основании имеющихся сейчас данных кажется весьма правдоподобной рабочей гипотезой. Настоящая работа также дает некоторые доказательства в пользу этой гипотезы.

В I и 2 колонках табл.2 приведены кинетические данные, необходимые для дальнейших расчетов. Мономолекулярное (нерадикальное) разложение  $t\text{-BuCl}$  в газовой фазе изучалось в ряде работ<sup>I4-I7</sup> в интервалах 275-350° и 480-680°C. Средние значения параметров уравнения Аррениуса  $\lg k = A - E_A/2.3RT$  по данным разных авторов:  $A = 13,53 \pm 0,45$  (разброс 12,4 - 13,9),  $E_A = 44,50 \pm 1,24$  (разброс 41,4 - 46,2) и  $\lg k_{25} = -19,08 \pm 0,45$  (разброс 18 - 19,9),  $k$  в сек<sup>-1</sup>. В этой статье приняты средние значения.

Расчет данных по кинетике реакции в воде и спиртах осложнен в связи с наблюдающейся температурной зависимостью энергии активации<sup>I8-2I</sup>. Теплоемкость активации  $\Delta C_p^* = \frac{\partial E_A}{\partial T}$  в воде по новым данным Мельвин-Хьюза и Робертсона<sup>I9</sup> (-80 кал/моль·град) оказалась значительно меньше, чем было найдено ранее Мельвин-Хьюзом<sup>I8</sup> (-180 кал/моль·град). Это наводит на мысль, что далекая экстраполяция кинетических данных на основе предположения о зависимости  $E_A$  от  $T$  может привести к гораздо большим ошибкам, чем при обычном предположении  $E_A = \text{const}$ . В этой связи мы пересчитали результаты работы<sup>2I</sup> по спиртам без предположения о температурной зависимости  $E_A$ . Результаты приведены в табл.2. Значения  $\lg k$  и  $E_A$  для реакций в других средах взяты из статей<sup>22-28</sup>.

## II. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ

6. Коэффициенты Генри основного состояния. Хотя попытки измерения коэффициентов Генри  $t\text{-BuCl}$  предпринимались еще Олсоном и Халффордом<sup>29</sup>, см. также<sup>2,23,30</sup>, достаточно надежные значения  $k_{ic}$  для широкого круга растворителей получены в нашей лаборатории<sup>27,31-33</sup>. Предложены два метода:

кинетический<sup>27,31</sup> и термодинамический<sup>32,33</sup>. Первый метод (используется для "быстрых" растворителей, когда летучесть  $t\text{-BuCl}$  достаточно высока) основан на изучении кинетики сольволиза при непрерывно поддерживаемом "равновесном" распределении реагента между газовой и жидкой фазами реакционного сосуда и позволяет непосредственно из кинетических опытов при разных соотношениях объемов фаз находить константу скорости и коэффициент распределения, т.е. сразу обе величины, необходимые для расчета сольватации основного и активированного состояний. Таким путем получены данные по этиленгликолю и его водным растворам<sup>27</sup>. Близкий по идее метод разработали Тафт и сотр.<sup>34,35</sup> для изучения быстрой реакции в воде и водно-солевых растворах. Точность кинетического метода оценить трудно. Систематические ошибки (за счет некоторого запаздывания установления равновесного распределения, особенно в "быстрых" растворителях, и другие) могут достигать, по видимому, 20-50% величины  $k_{ic}$ .

Термодинамический метод (для "медленных" растворителей) состоит в прямом измерении парциального давления растворенного вещества при заранее известной концентрации раствора (область  $\sim 10^{-3}$  моль/литр). Техника этих трудоемких опытов включает тщательное обезгаживание растворителя и растворяемого вещества, разбивание ампулы внутри откачанного прибора и учет эффектов, связанных с медленным переходом растворенного вещества из смесителя в манометр, который заполняется вначале чистым растворителем<sup>33</sup>.

Точность метода  $1,5 + 2\%$ .

После опубликования статьи<sup>33</sup>, мы изучили этим методом растворы  $t\text{-BuCl}$  в диметилформамиде, нитрометане, анилине и н.гептане. Новые результаты суммированы в табл. I.

7. Функции  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{+c}$ . Значения  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{+c}$ , рассчитанные по уравнениям (2) и (3), приведены в 3 и 6 колонках табл.2. Наряду с индивидуальными средами в табл. 2 включены также данные по системе этиленгликоль-вода.  $\epsilon_{ic}$  меняет-

Т а б л и ц а    I

Коэффициенты Генри  $h_{ic}$ , коэффициенты активности  $\gamma_{ic}$  и дифференциальные теплоты растворения  $H_{ic}$   $t$ -BuCe.<sup>a</sup>

Растворитель	$x_0 \cdot 10^3$	$h_{ic}$ (мм рт. ст.)			$\gamma_{ic}$			$H_{ic}$ <sup>2</sup> ккал/моль
		15,00 <sup>0</sup>	25,02 <sup>0</sup>	35,12 <sup>0</sup>	15,00	25,02	35,12	
Анилин	5,17	773	1110	—	3,83	3,68	3,98 <sup>2</sup>	6,08 ± 0,10
	5,11	783	551 <sup>2</sup>	—				
N,N-Диметилформамид	7,26	569	830	—	2,81	2,75	2,69	6,35 ± 0,07
	4,76	571	831	1176				
Нитрометан	4,08	1195	1670	2275	5,85	5,49	5,18	5,49 ± 0,20
	4,64	1180	1648	—				
н.Гептан <sup>е</sup>						1,44 ± 0,25		6,6 ± 0,8

а. Все растворители очищали стандартными методами. Гептан "нормальный эталонный" — только перегоняли. Степень чистоты устанавливали методом газо-жидкостной хроматографии и по показателю преломления. б.  $x_0$  — начальная концентрация  $t$ -BuCe в мольных долях. в.  $\gamma_{ic}$  — коэффициент активности, отнесенный к чистому  $t$ -BuCe. г.  $H_{ic} = -R d \ln h_{ic} / d \frac{1}{T}$  — определяли по различным температурным интервалам, значения усреднены. д. при 6,00°С. е. Предварительные результаты.

ся от  $-4$  (вода) до  $+3$  ккал/моль. Отрицательные значения указывают на то, что работа образования дырки в растворе превышает взаимодействие частицы с оболочкой. Это характерно для всех растворов неполярных веществ в воде. Напротив, значения  $\epsilon_{*c}$  всегда положительны и велики — достигают 20 ккал/моль, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии между активированным состоянием и его сольватной оболочкой. Такие взаимодействия характерны для высокополярных частиц. Например, для водных растворов глицина ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )  $\epsilon_{*c} = 17$  ккал/моль<sup>36</sup>. На интенсивное взаимодействие указывают также опыты по влиянию давления на скорость<sup>37</sup>, приводящие к выводу о снижении парциального молярного объема активированного состояния  $V_{*c}$  по сравнению с основным на  $16 \text{ см}^3/\text{моль}$  (для 80% этанола при  $15^\circ$  и интервала  $1-1500 \text{ атм}$ )<sup>ж</sup>.

Наблюдается взаимосвязь между величинами  $\epsilon_{ic}$ ,  $\epsilon_{*c}$  и  $\epsilon_{*k}$ . Если отложить  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{*c}$  на графике против  $RTE_n \frac{k}{k_n}$  получают-ся две гладкие параболические кривые соответственно для основного и активированного состояний (рис.2). Гринвальд и Уинштейн<sup>2</sup>, располагая ограниченными и недостаточно точными данными по водно-спиртовым растворам, пришли к выводу, что в области высоководных (полярных) растворителей изменение скорости связано лишь с изменением коэффициента Генри основного состояния, тогда как в области малополярных сред — с изменением коэффициента Генри активированного состояния. Новые результаты, приведенные на рис.2, подтверждают этот вывод.

Кривые  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{*c}$  дают ясное представление о вкладах двух состояний в наблюдаемое изменение скорости. В области максимума кривой  $\epsilon_{*c}$  скорость меняется только за счет из-

---

<sup>ж</sup> Заметим, что интерпретация таких данных для смешанных растворителей не вполне однозначна. Сольватная оболочка может сократиться не только за счет ее сжатия, как обычно полагают, но и за счет изменения ее локального состава путем замены части молекул спирта молекулами воды.



Т а б л и ц а 2

Термодинамические функции сольватации основного и активированного состояний в  
 сольволизе  $t\text{-BuCl}$ ,  $25^\circ$ ,  $k$  в  $\text{сек}^{-1}$ ,  $E_A$ ,  $E_{ic}$ ,  $E_{\ddagger c}$ ,  $E_{\ddagger}$ ,  $E_{\ddagger c}$  в ккал/моль,  
 $\Delta S_{ic}$ ,  $\Delta S_{\ddagger c}$  в в.е.

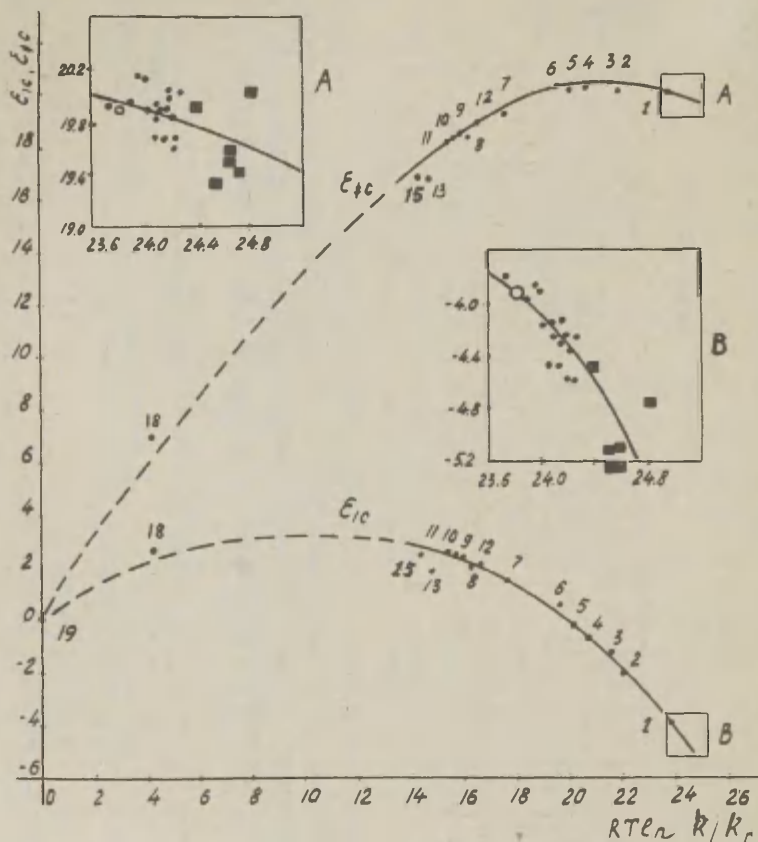
№ пп	С р е д а	Кинетич. данные		Основное состояние			Активированное со- стояние		
		$- \lg k$	$E_A$	$E_{ic}$	$E_{ic}$	$\Delta S_{ic}$	$E_{\ddagger c}$	$E_{\ddagger}$	$\Delta S_{\ddagger c}$
		1	2	3	4	5	6	7	8
I	Вода	1,51 <sup>A</sup>	23,2 <sup>A</sup>	-3,92	7,6	38,7	20,0	29,0	30,2
	Система этиленгликоль- -вода								
2	35,7% воды	2,89	-	-2,03	-	-	20,0	-	-
3	27,7 -"-	3,20	-	-1,20	-	-	20,4	-	-
4	15,5 -"-	3,76	-	-0,65	-	-	20,2	-	-
5	7,4 -"-	4,20	-	-0,15	-	-	20,1	-	-
6	Этиленгликоль	4,60	25,3	0,63	-	-	20,3	-	-
7	Метилловый спирт	6,06 <sup>B</sup>	25,6 <sup>B</sup>	1,55	6,35	16,1	19,2	25,3	20,4
8	Этиловый спирт	7,07	26,7	2,09	6,27	14,0	18,4	24,1	19,1
9	н.Бутиловый спирт	7,26 <sup>B</sup>	24,2 <sup>B</sup>	2,45	5,97	11,7	18,5	26,3	26,2
10	н.Гексильовый спирт	7,43 <sup>B</sup>	23,0 <sup>B</sup>	2,57	5,67	10,4	18,4	27,2	29,5
11	н.Октиловый спирт	7,52 <sup>B</sup>	22,2 <sup>B</sup>	2,62	5,77	10,5	18,3	28,1	32,8
12	Уксусная кислота	6,67	26,4	2,17 <sup>T</sup>	-	-	18,9	-	-
13	Нитрометан	8,12	23,7	1,93	4,90	10,0	16,8	25,7	29,9



Таблица 2, продолжение

СРЕДА		1	2	3	4	5	6	7	8
I4	Анилин	6,13	19,5	2,36	5,49	10,5	19,9	30,5	35,5
I5	Диметилформамид	8,48	25,2	2,50	5,76	10,9	16,9	25,1	27,5
I6	Трет.бутилхлорид	-	-	3,15	6,13	10,0	-	-	-
I7	Циклогексан	-	-	2,90	6,03	10,5	-	-	-
I8	н.Гептан	16,0 <sup>д</sup>	39,8 <sup>д</sup>	2,9	6,0	10,5	7,1	10,7	12,1
I9	Газовая фаза	19,0	44,5	0	0	0	0	0	0

а. По данным Мельвин-Хьюза и Робертоона<sup>19</sup>. б. По данным Мельвин-Хьюза<sup>20</sup>. в. Рассчитано методом наименьших квадратов по результатам работы<sup>26</sup> без предположения о температурной зависимости энергии активации. г. Рассчитано по коэффициенту Генри, определенному Гринвальдом и Уинштейном<sup>2</sup>. д. Далекая экстраполяция по данным Кспеля<sup>28</sup>. Относительно других величин см. текст.



Р и с . 2. Зависимость  $\epsilon_{+с}$  и  $\epsilon_{с}$  от  $RTe n k/k_r$ ,  $25^\circ$ .  
 Нумерация растворителей в табл. 2. В квадратах А и В в масштабе 5 : 1 показаны области водно-солевых растворов. Обозначения: светлый кружок - чистая вода, точки - I, I-электролиты ( $KBr$ ,  $KOH$ ,  $NaClO_4$ ,  $NaSCN$ ,  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $LiNO_3$ ,  $NaF$ ,  $NaJ$ ,  $KCl$ ,  $NaOH$ ,  $KF$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HClO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4J$ ), квадратики - I, 2-электролиты ( $Na_2C_2O_7$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $H_2SO_4$ ). Относительно солевых систем см. разделы 9-10.

менения сольватации основного состояния; в области максимума кривой  $\epsilon_{ic}$  — только за счет изменения сольватации активированного состояния; наконец, в области от 0 до 4 единиц  $RT \ln \frac{k}{k_0}$  (сжатые газы и насыщенные углеводороды) — за счет изменения сольватации обоих состояний, причем вклад  $\epsilon_{\ddagger c}$  примерно вдвое больше.

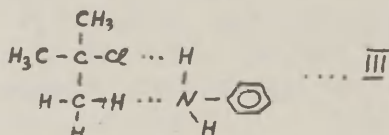
Эти результаты показывают, что не существует простого параллелизма между  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{\ddagger c}$ . Каждая из этих величин меняется по своим законам и только с учетом этих изменений в каждом конкретном случае можно решать вопросы о путях влияния растворителя на скорость.

Квадратичные зависимости энергий сольватации двух состояний от полярности среды такого же вида, как показанные на рис.2, ранее были постулированы в работе<sup>12</sup>. На этой основе удалось в общем виде объяснить ряд закономерностей во влиянии среды на скорость и, в частности, — связь между скоростью реакции и летучестью  $t\text{-BuCl}$  в тех же средах<sup>12</sup>.

Особенно простые соотношения между  $\epsilon_{ic}$ ,  $\epsilon_{\ddagger c}$  и  $\epsilon_{jk}$  для  $t\text{-BuCl}$ , показанные на рис.2, обязаны, возможно, образованию слабых водородных связей  $Cl \cdots H-O$  в гидроксильных средах<sup>38</sup>. Рост энергий сольватации приводит к выполнению правила средне-геометрического для перекрестного взаимодействия — основного допущения в методе регулярных растворов<sup>39,8</sup>. Это объясняет более низкие значения  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{\ddagger c}$  для нитрометана и диметилформамида по сравнению с гидроксильными растворителями (рис.2). Можно полагать поэтому, что в случае сольволиза  $t\text{-BuCl}$  слабые водородные связи не ведут к осложнениям, как обычно, а, наоборот, играют определенную позитивную роль, упрощая картину эффектов среды.

8. Аномальная сольватация активированного состояния  $t\text{-BuCl}$  в анилине. Учет сольватации двух состояний можно широко использовать для распознавания различных "специфических" эффектов в кинетике и механизме реакций. Ско-

рость сольволиза в анилине на два порядка выше "ожидаемого" значения<sup>26</sup>, но сольватация основного состояния "нормальна", что видно из сравнения значений  $k_{ic}$  и  $H_{ic}$  для анилина и других апротонных сред, например, диметилформамида и нитрометана (табл. I). Следовательно, увеличение скорости сольволиза  $t\text{-BuCl}$  в анилине на два порядка связано лишь со специфической сольватацией активированного состояния (табл. 2). Это служит указанием, что в случае анилина молекулы растворителя более эффективно вторгаются в ход реакции. Предполагается<sup>26</sup>, что в этом случае реакция идет через циклический нестичленный активированный комплекс III:



Другими словами, специфическая структура III вносит больший вклад в активированное состояние по сравнению с реакцией в других средах. Таким же путем можно интерпретировать очень высокую скорость сольволиза в феноле<sup>40</sup>.

9. Солевые эффекты. Кларк и Тафт<sup>34</sup> широко исследовали влияние I-1 и I-2 электролитов в водных растворах на основное и активированное состояния. Для обоих состояний в области концентраций электролита С до 1 М выполняется уравнение Сеченова<sup>41</sup>

$$\lg k_i = -K_i C, \quad (5)$$

где  $K_i$  — константа высаливания для  $i$ -го состояния. С учетом (I а) это объясняет линейную зависимость  $\lg k$  от концентрации соли. Предполагается<sup>34</sup>, что константа высаливания основного состояния  $K_1$  учитывает главным образом изменение внутреннего давления среды (солевое индуцирование), тогда как  $K_2$  наряду с этим — электростатическое взаимодействие диполя активированного состояния  $t\text{-BuCl}$  с ионной атмосферой. Теория электростатической составляющей для слу-

чая диполя развита Ингольдом с сотр.<sup>42</sup> по аналогии с известной теорией Дебая-Гюккеля. Для диполя с зарядом полюса  $Z$ , дипольным расстоянием  $d$  в водных растворах с ионной силой  $\mu$  при 14,85°:

$$\epsilon_{\text{г}} \gamma = -0,164 \cdot 10^8 \cdot Z^2 \cdot d \cdot \mu. \quad (6)$$

Вычислив разности  $K_1 - K_*$ , которые учитывают в первом приближении лишь ионноатмосферное влияние соли на активированное состояние, Кларк и Тафт нашли хорошее согласие с формулой (6): значение  $K_1 - K_*$  для данного типа валентности соли колеблется в более узких пределах, чем  $K_1$  и  $K_*$  в отдельности; с другой стороны, отношение средних значений ( $K_1 - K_*$ ) для I-2 и I-I электролитов, равное 2,6, близко к теоретическому значению 3. Используя (6), они оценили дипольный момент активированного состояния *t-BuCl* как 1,8 дебая.

10. Другая интерпретация результатов Кларка и Тафта. Обращает на себя внимание другая особенность результатов Кларка и Тафта, а именно, что ускорение реакции при добавке соли происходит, главным образом, за счет изменения основного состояния ( $K_1$ ), при этом  $K_*$  меняется слабее. Это наводит на мысль, что здесь имеется аналогия с общим характером изменения  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{*c}$  при изменении среды (рис. 2). Для проверки этого представления мы рассчитали значения  $\epsilon_{ic}$  и  $\epsilon_{*c}$  для водно-солевых растворов при концентрации электролита  $C=I$  М по формулам

$$\epsilon_{ic} = \epsilon_{ic}^0 - 2,3 RT K_1, \quad \epsilon_{*c} = \epsilon_{*c}^0 - 2,3 RT K_*, \quad (7)$$

где  $\epsilon_{ic}^0$  и  $\epsilon_{*c}^0$  — значения функций для чистой воды (табл. 2). Эти формулы следуют из уравнений (1 а), (2), (3) и (5) при предположениях, что  $V_c/V_c^0$  и  $V_{*c}/V_c^0$  не меняются при добавках солей и  $K_i$  не зависит от температуры. Участки солевых эффектов на рис. 2 изображены в большом масштабе. В пределах некоторого разброса точек, не очень превышающего диапазон ошибок, солевые растворы располагаются вблизи общих параболических линий как для основного  $\epsilon_{ic}$ , так и активированного  $\epsilon_{*c}$  состояний.



Таким образом, при добавке неорганических электролитов к воде имеют место эффекты такого же характера, что и при переходе от менее полярного растворителя к более полярному.

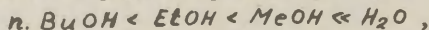
Независимо от причин увеличения полярности растворителя при добавке солей (простой эффект смешения воды с более полярной солью или ионное индуцирование молекул воды), мы имеем основание интерпретировать эти результаты в рамках общего заключения, а именно: если при добавлении к воде веществ, увеличивающих ее полярность, растет скорость реакции, это происходит, главным образом, за счет снижения свободной энергии сольватации основного состояния.

## Ш. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ

II. Основное состояние. В колонке 4 табл.2 суммированы внутренние энергии сольватации основного состояния  $E_{ic}$ . Главным образом, это наши данные (см.<sup>33</sup> и табл.1), полученные из температурной зависимости коэффициентов Генри в интервале 15–35°C. Воспроизводимость их была в пределах  $\pm 0,25 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ . Для воды использована оценка Робертсона и сотр.<sup>43</sup>  $H_c = 8,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,

которая не противоречит результатам работы<sup>34</sup>. На рис.3 значения  $E_{ic}$  представлены в зависимости от  $\epsilon_c$ . Негидроксильные растворители, а также высшие спирты (гексильный и октиловый) попадают на общую прямую с наклоном около +1. При переносе молекулы  $t\text{-BuCe}$  из чистой жидкости в любую из этих сред энтропия межмолекулярного взаимодействия не меняется. Низшие спирты и вода показывают другое поведение – для них с ростом  $\epsilon_c$  снижается  $E_{ic}$ .

Аномальное поведение водных растворов неполярных веществ известно давно<sup>45</sup>, в этом отношении  $t\text{-BuCe}$  не представляет исключения. Обращает на себя внимание, однако, что аномалия проявляется уже для  $n\text{-BuOH}$ , заметно растет при уменьшении размера углеводородного радикала спирта



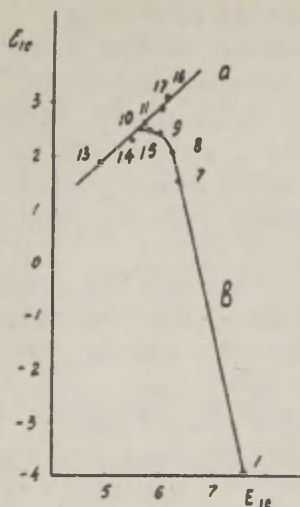
достигая максимального значения для воды.



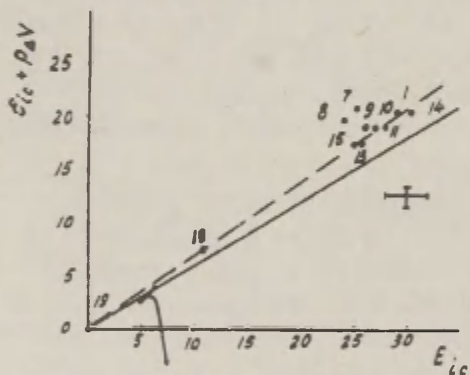
Отрицательное значение  $\epsilon_{ic}$  для водных растворов говорит об отсутствии прямого взаимодействия частицы с оболочкой. Если же судить по внутренней энергии сольватации  $E_{ic}$ , получается противоположная картина. Можно думать, следовательно, что  $E_{ic}$ , в отличие от  $\epsilon_{ic}$ , учитывает не только взаимодействие частицы с оболочкой (эффекты ближнего порядка), но и более сложные изменения самой оболочки (эффекты дальнего порядка).

Высказывались различные точки зрения по этому вопросу. Эли<sup>45</sup> полагал, что при низкой температуре растворимые частицы входят в полости квазикристаллической структуры воды, образуя растворы типа внедрения<sup>46</sup>. Франк и Эванс<sup>47</sup> развили гипотезу "айсберга", согласно которой вокруг углеводородной частицы создается упорядоченная структура воды повышенной прочности. Пьеротти<sup>48,49</sup> на основе теоретических исследований Рисса и сотр.<sup>50</sup>, вычисливших работу образования дырки в жидкости для случая модели твердых сфер, предложил убедительный расчет растворимости и теплот растворения газов в воде и неполярных растворителях. Хотя эти случаи существенно различаются, их удастся описать в рамках единой теории, не требующей заранее предположений о структуре раствора.

12. Активированное состояние. В колонке 7 табл.2. приведены значения  $E_{\pm c}$ , рассчитанные по формуле (4). Для сольволиза в анилине  $E_{\pm c}$  на 5 ккал/моль больше по сравнению с диметилформамидом и нитрометаном. Это согласуется с установленным выше фактом аномальной сольватации активированного состояния в анилине, с другой стороны, это дает ключ к пониманию высоких значений  $E_{\pm c}$  для высших спиртов. Рост  $E_{\pm c}$  при переходе от этилового спирта к н.октиловому, повидимому, указывает на усиление вклада структуры типа III в активированном состоянии и, следовательно, на то, что в высших спиртах реакция протекает по специфическому механизму и, как в случае анилина, скорее бимолекулярно, нежели мономолекулярно.



Р и с. 3. Сольватация основного состояния  $25^{\circ}$ . Иллюстрация двух противоположных зависимостей между  $\epsilon_{ic}$  и  $E_{ic}$  для негидроксильных (прямая а) и гидроксильных (кривая в) растворителей. Нумерация растворителей в табл.2.



Р и с. 4. Сравнение сольватации основного и активированного состояний,  $25^{\circ}$ . Зависимость  $E_{ic} + P_{\Delta V}$  от  $E_{ic}$  и  $\epsilon_{ic} + P_{\Delta V}$  от  $E_{ic}$ . Сплошная прямая отвечает уравнению (8). Наклон пунктирной прямой — 0,7. Нумерация растворителей относится к активированным состояниям. Линии внизу — основное состояние. Крест справа дает масштаб ошибок  $\epsilon_{ic}$  и  $E_{ic}$  только за счет разброса значений  $E_A^{\circ}$  и  $E_{gkr}$ .

Эти эффекты более заметны при рассмотрении энтропии сольватации  $\Delta S_{\pm c} = \frac{1}{T} (E_{\pm c} - E_{\pm c}^0)$  (колонка 8). Считается, что из всех термодинамических функций энтропия более тесно связана со структурой. По определению  $\Delta S_{\pm c}$  представляет разность между энтропиями активированного состояния  $t\text{-BuCl}$  в идеальном газе и данном растворе. Большие положительные значения  $\Delta S_{\pm c}$  говорят о высокой упорядоченности структуры сольватной оболочки активированного состояния. В ряду вода-спирты  $\Delta S_{\pm c}$  сначала снижается, достигая минимума в этиловом спирте, затем растет до 33 э.е. в октиловом. Заметно повышается значение  $\Delta S_{\pm c}$  в анилине. Нужно заметить, однако, что различие значений  $\Delta S_{\pm c}$  для разных сред носит скорее количественный, нежели качественный характер.

Интересно сравнить энтропии сольватации основного и активированного состояний (колонки 5 и 8). Во всех средах, кроме воды, оболочка активированного состояния более упорядочена.

13. Сравнение сольватации двух состояний. Экспериментальные данные говорят об отсутствии существенных различий в характере сольватации основного и активированного состояний. В двух случаях наблюдаются однотипные параболические зависимости  $\epsilon_{ic}$  от  $RT\epsilon_{nk}/k_{\pm}$  (рис.2), выполняется уравнение Сеченова (5).

Равновесное межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и растворах имеет общую особенность<sup>8</sup>, которую можно выразить уравнением<sup>51</sup>

$$\epsilon + P\Delta V \approx 0,6 E \quad (8)$$

Применительно к чистым жидкостям (8) представляет вариант установленного нами ранее<sup>5</sup> правила  $\epsilon \approx 0,5 E$ . Сольватация газов и жидкостей в апротонных средах, спиртов в бензоле, взаимодействие в сжиженных благородных газах и многие

---

<sup>8</sup> Первая попытка установления зависимости типа "компенсационного эффекта", общей для жидкостей и растворов, принадлежит, повидимому, Барклай и Батлеру<sup>52</sup>.

другие случаи хорошо передаются уравнением (8). Здесь  $P\Delta V$  работа против внешнего давления, равная  $RT$  для жидкостей и растворов и нулю для газовой фазы. Поскольку это уравнение дает "норму поведения" обычных систем, интересно применить его к активированным состояниям. На рис.4 изображены значения  $\epsilon_{ic} + P\Delta V$  против  $E_{ic}$  и, соответственно,  $\epsilon_{*c} + P\Delta V$  против  $E_{*c}$ ; все величины взяты из табл.2. Прямая проведена согласно уравнению (8). Линии внизу - основное состояние (ср.рис.3). Точки, характеризующие сольватацию активированных состояний, лежат вблизи прямой, причем все несколько выше. Они попадают на пунктирную прямую с наклоном 0,7. Трудно сказать, связано ли изменение наклона с некоторой "неравновесностью" сольватации активированного состояния или это следствие неточности результатов.

Активированное состояние  $i$ -вм $CE$  в воде не показывает аномалии, характерной для основного состояния. Это прямо указывает на перестройку оболочки при активации молекулы. Как отмечалось выше, активированная молекула сама "находит" равновесную для себя оболочку, которая существенно отличается от оболочки основного состояния (рис.1). Конечно близкие значения энтропий взаимодействия  $\Delta S_{ic}$  и  $\Delta S_{*c}$  в случае воды не означают близость структуры двух оболочек.

Влияние сольватации на скорость удобно изображать, пользуясь профилями внутренней и свободной энергий. Две диаграммы на рис.5 построены в одном масштабе, причем нуль энергии отвечает состоянию идеального газа. Свободная энергия активации  $\Delta F_{*}$  определяется выражением  $\Delta F_{*} = RT \ln \frac{\kappa T}{k h}$ , где  $\kappa$  - постоянная Больцмана,  $h$  - постоянная Планка. Значение  $\kappa T/h = 10^{13}$  сек $^{-1}$  близко к предэкспоненте реакции в газовой фазе  $\sim 10^{13,5}$ . Можно принять, поэтому, что внутренняя и свободная энергии активации для реакции в газе совпадают.

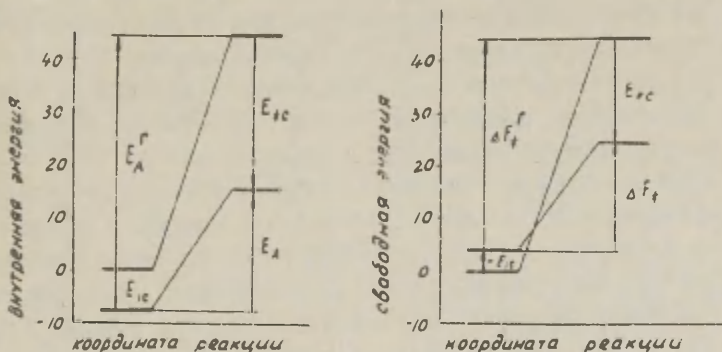


Рис.5. Профили внутренней и свободной энергий активации.

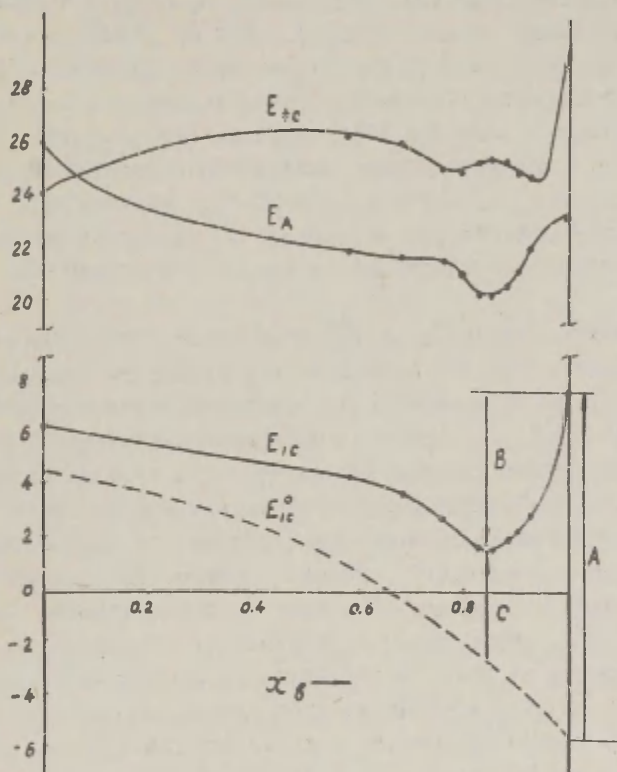
14. Специфические эффекты в системе этиловый спирт-вода. При 0,15 мольных долей спирта энергия активации сольволиза  $t\text{-BuCl}$  (рис.6, кривая  $E_A$ ) имеет минимум<sup>23</sup>, тогда как  $\epsilon_{jk}$  в этой области меняется монотонно; такие эффекты отмечены также для водно-ацетоновых растворов<sup>53</sup>. Арнет и сотр.<sup>44,54,55</sup> разработали калориметр с очень быстрым откликом (до 1 сек.), который давал возможность изучать теплоту растворения  $t\text{-BuCl}$  практически до начала реакции, и нашли, что в области минимума  $E_A$  наблюдается "эндотермический максимум энтальпии растворения", или, в наших терминах – минимум функции  $E_{+c}$  (рис.6, кривая  $E_{+c}$ ). Они заключили, что скачок  $E_A$  в этой области связан лишь с аномальной сольватацией основного состояния. Пользуясь формулой (4) и данными<sup>22,44</sup>, мы рассчитали ход кривой  $E_{+c}$ . Видно, что компенсация происходит на более низком уровне: при переходе к чистой воде  $E_{+c}$  быстро растет. Этот скачок, не замеченный Арнетом, превышает возможные ошибки измерений.



На специфику взаимодействий в водно-спиртовых растворах обратил внимание еще Д.И.Менделеев<sup>56</sup>. Он наметил ряд изломов на графике  $\frac{dP}{dS}$  - S, где P - удельный вес, S - состав, причем наиболее сильный излом, сопровождающийся изменением знака  $\frac{d^2P}{dS^2}$ , отвечал составу  $C_2H_5OH + 12 H_2O$ . Другая особенность точки Менделеева - сильный рост эффекта при снижении температуры<sup>56</sup>. При этом составе наблюдается острый минимум парциального молярного объема спирта<sup>57</sup>, изломы на изотермах вязкости, сжимаемости, растворимости неэлектролитов<sup>58</sup>. Величина скачка парциальной молярной теплоты растворения в менделеевской точке растет с увеличением размера молекулы растворяемого вещества<sup>55</sup>. Для частиц сравнимых размеров эффект больше в случае неэлектролита, чем соли<sup>55</sup>. При переходе к системе трет.бутиловый спирт-вода<sup>59</sup> положение Менделеевской точки смещается в сторону воды, а величина эффекта растет. Скачок теплоты растворения тетрафенилборида натрия при добавлении к воде 0,045 молярных долей спирта составляет 17 ккал/моль<sup>59</sup>. Любопытно, что парциальный молярный объем и энтальпия спирта в двухкомпонентных системах спирт-вода показывают такое же поведение<sup>60</sup>. Хотя все исследователи подчеркивают связь этих эффектов с изменением структуры раствора, имеются некоторые различия в точках зрения. По Михайлову<sup>58</sup> при добавках спирта или ацетона к воде заполняются пустоты в исходной структуре воды, возможности деформации ее исчерпываются, что ведет при некотором составе к внезапному переходу к иной структуре. Третья частица - лишь индикатор таких изменений. Согласно Арнету<sup>55</sup>, главный эффект состоит в реорганизации структуры растворителя в окружении этой третьей частицы.

15. О связи двух случаев "аномального" поведения функции  $E_{ic}$ . Выше мы рассмотрели особенность поведения функции  $E_{ic}$  для растворов *t-BuCl* в воде (рис.4) и скачок этой функции в водно-спиртовых растворах (рис.6). Представляет большой интерес выяснить, направлены





Р и с. 6. Зависимость энергии активации  $E_A$  и энергий сольватации двух состояний  $E_{1c}, E_{4c}$  от мольной доли воды в водно-спиртовых растворах,  $25^\circ$ . Энергии в ккал/моль.  $E_{4c}^0$  - рассчитанные значения, см. текст.

ли эти эффекты в одну сторону, усиливая друг друга, или наоборот, действуют в разные стороны, в направлении взаимной компенсации.

Если бы сольватация  $t\text{-BuCl}$  в воде при заданном значении  $E_{ic}$  имела такой же характер, как в апротонных средах, энергия сольватации, согласно (8), была бы равна  $E_{ic}^{\circ} = (E_{ic} - RT) / 0,60 \approx -5,5$  ккал/моль. Разность  $E_{ic} - E_{ic}^{\circ} = 13,3$  ккал/моль представляет энергию специфического взаимодействия воды в оболочке этой частицы. Заметим, что функции  $\epsilon$  и  $E$  для чистой воды удовлетворяют уравнению (8). Для спирта  $E_{ic}^{\circ} = 4,5$  ккал/моль. Ход функции  $E_{ic}^{\circ}$  в промежуточной области (рис. 6, кривая  $E_{ic}^{\circ}$ ) оценен по значениям  $E_{gk}$  для водно-спиртовых растворов<sup>56</sup> и кривой  $E_{ic}$  на рис. 2.

Из сравнения кривых  $E_{ic}$  и  $E_{ic}^{\circ}$  ясно видно, что специфические эффекты направлены навстречу друг другу. Поскольку стрелка А указывает переход от полностью "хаотизированной" оболочки  $t\text{-BuCl}$  в воде к резко структурированной, противоположный переход (стрелка В) может означать лишь быстрое разрушение этой специфической структуры при добавках спирта. Действительный специфический эффект при 0,15 мольных долей спирта (стрелка С) гораздо меньше, чем в чистой воде. Дальнейшее увеличение  $E_{ic}$  идет в соответствии с ходом функции  $E_{ic}^{\circ}$ . Таким образом, минимум на кривой  $E_{ic}$  возникает вследствие конкуренции двух противоположных процессов: 1) увеличения энергии взаимодействия частицы с оболочкой при замене в оболочке воды молекулами спирта (эффекты ближнего порядка) и 2) снижения специфической энергии водной оболочки при разрушении последней молекулами спирта (эффекты дальнего порядка). С ростом температуры разница  $E_{ic} - E_{ic}^{\circ}$  быстро уменьшается. Поскольку  $E_{ic} - E_{ic}^{\circ}$  дает предел переходу В, величина скачка С также должна быстро снижаться с ростом температуры. Тесная связь между аномальной сольватацией неполярных веществ в воде и эффектами вблизи мизделеевской точки позволяет думать, что эти две области можно охватить единой теорией.

Многие другие работы имеют отношение к затронутой проблеме. Робертсон и сотр.<sup>43</sup> занимались расчетом термодинамических функций двух состояний разных галоидалкилов и энергией разделения зарядов. Широко обсуждались вопросы теплоемкости активации в связи со структурой оболочки основного состояния<sup>19,61</sup>. Обращено внимание на солеподобное поведение активированного состояния в сольволизе<sup>62</sup>, на симбатность изменения скорости сольволиза  $t\text{-BuCl}$  и растворимости  $KCl$  в широком диапазоне сред<sup>12</sup>. Однако, на ранних этапах исследования всегда целесообразно ограничиться результатами, которые дают материал для построения надежной экспериментальной картины явления.

Сведений по другим реакциям гораздо меньше. Косивер<sup>63</sup> сделал анализ активационных параметров для сольволиза изо-пропилбромидов. Арнет и сотр.<sup>54</sup> обсуждали теплоты сольватации двух состояний для гидролиза метилового эфира бензолсульфокислоты и трет.бутилдиметилсульфоний иодида. Реакции Меншуткина рассматривались с точки зрения подобия активированного и конечного состояний<sup>64</sup>. В обзорах Паркера<sup>65</sup> и Чубар<sup>66</sup> подчеркивалась роль специфической сольватации аниона (основное состояние) в бимолекулярных реакциях. См. также<sup>67,68</sup>.

## ВЫВОДЫ

1. Изучение коэффициентов Генри основного состояния наряду с константами скорости представляет новый прием кинетического исследования, позволяющий получать уникальную информацию о термодинамических свойствах активированных состояний. Разделение вкладов двух состояний дает возможность судить об истинных путях влияния среды на скорость, распознавать специфические эффекты и механизмы.

2. Основное и активированное состояния имеют различные равновесные сольватные оболочки. Прежде чем произойдет реакция, должна измениться оболочка. На этой основе удается совместить термодинамическое рассмотрение с требованием адиабатичности активации. Описание сольватации

двух состояний удобно проводить путем учета абсолютных (отсчитанных от идеального газа) значений свободной энергии, внутренней энергии и энтропии сольватации.

3. Определены свободные энергии сольватации двух состояний в сольволизе трет.бутилхлорида в широком диапазоне сред. Функции  $E_{ic}$  и  $E_{*c}$  показывают простое поведение — имеют место гладкие параболические зависимости  $E_{ic}$  и  $E_{*c}$  от  $RT \ln k/k_r$ . В области полярных растворителей изменение скорости происходит главным образом за счет изменения  $E_{ic}$ , тогда как в области малополярных растворителей — за счет изменения  $E_{*c}$ . Данные Кларка и Тафта по солевым эффектам допускают обсуждение на этой же основе. Повышенная скорость реакции в ацетоне связана с более высоким уровнем сольватации активированного состояния.

4. Определены внутренние энергии и энтропии сольватации двух состояний. В случае апротонных сред наблюдается симметричное изменение  $E_{ic}$  и  $E_{*c}$ , тогда как для гидроксильных сред функция  $E_{ic}$  показывает специфические отклонения. Этот эффект, заметный уже в случае н.бутилового спирта, резко растет при переходе к воде.

5. Предложен способ разделения  $E_{ic}$  на два вклада:  $E_{ic}^o$  учитывает эффекты ближнего порядка (взаимодействие частицы с оболочкой),  $E_{ic} - E_{ic}^o$  — эффекты дальнего порядка (изменение энергии молекул воды в оболочке). Добавки спирта к воде разрушают специфическую водную оболочку неполярной частицы, минимум кривой  $E_{ic}$  в водно-спиртовых растворах объясняется конкуренцией двух вкладов.

6. Характер сольватации активированных состояний в индивидуальных средах принципиально не отличается от сольватации стабильных молекул. В водно-спиртовых растворах поведение функции  $E_{*c}$  более сложно, чем полагал Арнет. Эти вопросы нуждаются в дальнейшем изучении.

7. Из обзора следует, что проблемы влияния среды на скорость, как таковой, уже не существует — она заменяется двумя более конкретными проблемами влияния среды на основ-

ное и активированное состояния. Развитие этой области требует широкого сочетания кинетических, термодинамических и структурных исследований.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
2. E.Grunwald, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 70, 846(1948).
3. Е.С.Рудаков. В сб. "Корреляционные уравнения в органической химии" Тарту, 1962, стр.246.
4. Е.С.Рудаков, Изв.СО АН СССР, сер.хим., № II, вып.3, 3 (1963).
5. В.П.Третьяков, Е.С.Рудаков, Изв. СО АН СССР, сер.хим. № 7, вып.2, 67 (1963).
6. Е.С.Рудаков, Изв. СО АН СССР, сер.хим., № II, вып.3, 3 (1964).
7. Е.С.Рудаков, Изв. СО АН СССР, сер.хим., № II, вып.3, 14(1964).
8. Е.С.Рудаков, Н.Д.Селицкая, Т.В.Вассерман, Изв.СО АН СССР, № 3, вып.1, 3 (1965).
9. Д.Льюис, М.Рендалл. Химическая термодинамика. Л., 1936.
10. G.Scatchard, C.L.Raymond, J.Am.Chem.Soc., 60, 1278 (1938).
11. В.А.Киреев, ЖФХ, 14, 1456 (1940).
12. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, 3, 18 (1962).
13. К.К.Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений, М., 1959.
14. D.Brearly, G.B.Kistiakowsky, C.H. Stauffer, J.Am.Chem. Soc., 58, 43 (1936).
15. D.H.R. Barton, P.F. Onyon, Trans.Faraday Soc., 46, 114 (1950).
16. B.L.Failes, V.R.Stimson, Austral. J.Chem. 15, 437(1962).
17. Wing Tsang, J.Chem.Phys., 40, 1449 (1964).
18. E.A.Moelwyn-Hughes, J.Chem.Soc., 1961. 1517.
19. E.A.Moelwyn-Hughes, R.E.Robertson, S.Sugamori, J.Chem. Soc., 1965. 1965.



20. J. Biordi, E.A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 1962, 4291.
21. Е.С.Рудаков, Я.А.Кивалин, Реакционная способность органических соединений, том. I, вып. 2, II4(1964), Тарту.
22. A.H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 78, 2770 (1956).
23. S. Winstein, A.H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 5937 (1957).
24. Y. Focker, J. Chem. Soc., 1960, 1972.
25. S.D. Ross, M.M. Labes, J. Am. Chem. Soc., 79, 4155 (1957).
26. Г.П. Валуева, Е.С.Рудаков, настоящий сборник, 2, вып. 3, 291 (1965)
27. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, I, 528 (1960).
28. И.А. Коппель, Реакционная способность органических соединений, том 2, вып. I, стр. 162 (1965), Тарту.
29. A.R. Olson, R.S. Halford, J. Am. Chem. Soc., 59, 2644 (1937).
30. A.R. Olson, W.C. Ruebsamen, W.E. Clifford, J. Am. Chem. Soc., 76, 5255 (1954).
31. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, 5, 178 (1964).
32. Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 7, вып. 2, 137 (1964).
33. Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, Реакционная способность органических соединений, том. 2, вып. I, 135 (1965), Тарту.
34. G.A. Clarke, T.R. Williams, R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 84, 2292 (1962).
35. G.A. Clarke, R.W. Taft. J. Am. Chem. Soc., 84, 2295 (1962).
36. Е.С.Рудаков, настоящий сборник, 2, вып. 3, 267 (1965)
37. J. Buchanan, S.D. Hamann, Trans. Faraday Soc., 49, 1425 (1953).
38. P.J. Krueger, H.D. Mettee, Can. J. Chem., 42, 288 (1964).
39. J.H. Hildebrand, R.L. Scott. Solubility of Nonelectrolytes, N.Y., 1950.
40. H. Hart, J.H. Simons, J. Am. Chem. Soc., 71, 345 (1949).
41. И.М. Сеченов, Собрание сочинений, том I, 1907.

42. H.C.Bateman, M.G.Church, E.D.Hughes, C.K.Ingold,  
N.A.Taher, J.Chem.Soc., 1940, 979.
43. R.E.Robertson, R.U.Heppollette, J.M.W.Scott, Can.J.Chem.  
37, 803(1959).
44. E.M.Arnett, W.G.Bentrude, J.J.Burke, P.McC. Duggleby,  
J.Am.Chem.Soc., 87, 1541 (1965).
45. D.D.Eley. Trans.Faraday Soc., 35, 1281, 1421(1939).
46. Г.Б.Бокий, Усп.хим., 23, 605 (1954).
47. H.S.Frank, M.W.Evans, J.Chem.Phys., 13, 507 (1945).
48. R.A.Pierotty, J.Phys.Chem., 67, 1840 (1963).
49. R.A.Pierotty, J.Phys.Chem., 69, 281 (1965).
50. H.Reiss, E.Helfand, J.L. Lebowitz, J.Chem, Phys., 32,  
119 (1960).
51. Е.С.Рудаков. В печати.
52. I.M.Barclay, J.A.V.Butler, Trans.Faraday Soc., 34,  
1445(1938).
53. E.Tommila, M.Tiilikainen, A.Voipio, S.Ann.Acad.Sci.  
Fennicae, A II, 65, (1955).
54. E.M.Arnett at al., J.Am.Chem.Soc. 85, 1350 (1963).
55. E.M.Arnett at al., Symposium on Linear Free Energy  
Correlations, North Caroline, U.S., 1964.
56. Д.И.Менделеев. Растворы. М. 1959.
57. A.G.Mitchell, W.F.K.Wynne-Jones, Disc.Faraday Soc.,  
15, 161 (1953).
58. В.А.Михайлов, ЖСХ, 2, 677(1961).
59. E.M.Arnett, D.R.McKelvey, J.Am.Chem.Soc., 87, 1393  
(1965).
60. А.И.Алцибеева, В.П.Белоусов, А.Г.Морачевский. В сб.  
Химия и термодинамика растворов. Изд.ЛГУ, 1964,стр.145.
61. The Transition State. Burlington House, L, 1962.
62. E.M.Arnett, W.G.Bentrude, P.McC Duggleby, J.Am.Chem.  
Soc., 87, 2048 (1965).
63. M.Cocivera. Thesis, University of Californ., Los  
Angles, 1963.

64. М.Г.Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М. 1960.
65. А.Дж.Паркер, Усп.хим., 32, 1270(1963).
66. Бьянка Чубар, Усп.хим., 34, 1267(1965).
67. С.Д.Хаман, Усп.хим., 34, 1674(1965).
68. E.Jackson, G.Kohnstam, Chem. Communications, L, II 13, 279 (1965).

To the Solvation of Ground and Transition  
States in the Solvolysis of t-BuCl

E.S. Rudakov, V.P. Tretyakov

Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk

Received December 22, 1965.

S u m m a r y

Grunwald and Winstein were pioneers in determining Henry's law constants of the transition state  $h_*$  in the solvolysis of t-BuCl from Henry's law constants of the ground state  $h$ , and the rate of solvolysis  $k$  in the same solvent. However these authors had no exact values of for a large range of solvents at their disposal, and besides, their calculations were relative.

This paper presents the complete thermodynamic calculation of a. <sup>22,33</sup> ground <sup>22,33</sup> transition state solvation in this reaction. Based on the complete equation presented by the theory of rate processes<sup>1</sup> (18) and our experimental data on Henry's law constants of the ground state (papers<sup>22,33</sup> and table I), we computed the free energy of transition state solvation from eq. (2). The concept of the free energy of intermolecular interaction and its supplements were discussed in papers<sup>3-8</sup>.

The free and internal energies of the transition state were determined from eq. (2). The kinetic data necessary for computations are discussed in item 5. The mean values of the rate constants  $k_r$  and activation energy  $E_A^r$  in a gaseous phase are those obtained from papers<sup>14-17</sup>.

The results are summarized in table 2. Based on these results, in part II we discuss the problem of ground and transition states solvation in terms of free energy, and in part III - in terms of internal energy and entropy of solvation.

Fig. 2 shows the dependence of  $\epsilon_{rc}$  and  $\epsilon_{*c}$  on  $RT \ln \frac{k}{k_r}$  at 25° C. We receive for both the states smooth parabolic

curves covering a large range of  $\lg k$ . Such dependences were postulated previously in<sup>12</sup>. Near the maximum of  $E_{\ddagger c}$  the change of  $\lg k$  is due only to the change of ground state solvation ( $E_{ic}$ ), near the maximum of  $E_{ic}$  it is due only to the change of transition state solvation ( $E_{\ddagger c}$ ). The results of Clarke and Taft<sup>34,35</sup> on the salt effects were recalculated according to eq.7 and plotted on the same fig. (squares of A and B). The received values of  $E_{ic}$  and  $E_{\ddagger c}$  for water-salt systems fall onto the continuation of the same curves (for  $E_{ic}$  and  $E_{\ddagger c}$ ). It was also found that the anomalous rate of solvolysis in aniline<sup>26</sup> is due to the higher solvation of the transition state.

Fig.3 shows the dependence of  $E_{ic}$  on  $E_{\ddagger c}$  for nonhydroxylic (the straight line  $\alpha$ ) and hydroxylic (the curve  $\beta$ ) solvents. The course of curve  $\beta$  can be explained by the anomalous solvation of nonpolar substances in water and alcohols. The solvation of the two states is compared in fig. 4. Within the limits of possible mistakes we observe the only dependence for the ground and transition states. It is interpreted as a direct indication to the equilibric nature of the transition state solvation. The concept of equilibric solvation of the transition state is given in item 3.

The way of the reaction from the standpoint of solvating shell structure is shown by the curve  $abc$  (fig.1), transition  $bc$  being adiabatic.

Fig.5 illustrates the profiles of free and internal activation energies on the example of reaction in water.

Fig.6 gives energies of activation  $E_A$  and internal energies of solvation of ground  $E_{ic}$  and transition  $E_{\ddagger c}$  states in water-alcohol solvents. The compensation of  $E_A$  and  $E_{ic}$  (in our terms) found by Arnett<sup>54</sup> seems to be restricted: when going over from 0,95 mole fraction of water to pure water a sharp change of  $E_{\ddagger c}$  is observed. The curve  $E_{\ddagger c}^0$  in fig.6 presents an estimation of  $E_{\ddagger c}$  changes in the absence of anomalous solvation of ground state in water-alcohol

media. The difference  $E_k - E_{ic}^{\circ}$  (intercept C) gives the true measure of the specific effect of solvation in these media.

From this survey one can conclude that the problem of medium effect on the rate of solvolysis does not exist anymore: it is replaced by two more definite problems of medium effects on ground and transition states. On the other hand, the combination of kinetics and thermodynamics opens new possibilities in kinetics and mechanisms of reactions.



Tautomeric Equilibria VIII  
A Direct Spectroscopic Method

H.H.Jaffe, Albert L. Miller\*

Department of Chemistry, University of Cincinnati,  
Cincinnati, Ohio 45221

Received November 16, 1965.

In recent work in this laboratory<sup>1,2</sup>, tautomeric equilibrium constant ( $K_T$ ) have been evaluated using an equilibrium cycle consisting of the  $pK$ -values of the tautomeric mixture and an appropriately chosen model compound. In one application of this method, the  $K_T$  between the ammonium and azonium forms of the first conjugate acid of p-dimethylaminoazobenzene (DAB) were evaluated by comparing its basicity (or the  $pK_a$  of the second conjugate) with that of the p-trimethylammonioazobenzene cation (TAB).

We have now developed a method to estimate  $K_T$  for such systems without the need to establish the individual  $pK$ 's or even the  $H_0$ -scale of the solvent system. The method depends on the fact that curves of the ratio  $[B]/[BH^+]$  of any base plotted against acidity (measured in any convenient way) are parallel in the region of interest<sup>3</sup>. Thus, plotting the ratio  $[B]/[BH^+]$  for the DAB and the corresponding TAB gives two parallel curves (straight lines if  $H_0$  is the measure of acidity) as shown in fig.1 for 4'-methyl-DAB and 4'-methyl-TAB. The vertical distance between these lines gives, directly, the ratio of the acidity constants of the conjugate acids of the two compounds the only experimental require-

\* National Aeronautics and Space Administration Trainee, 1964-1966.

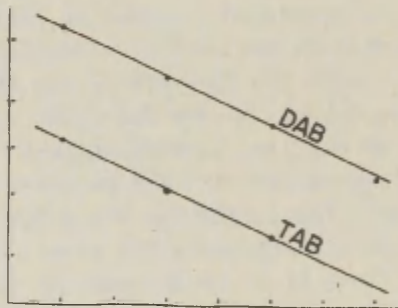
ment being that both compounds are measured in solutions of the same acidity. As shown previously,  $\underline{K_T}$  is given by<sup>4</sup>

$$\underline{K_T} = K_{a_2}/K_s - 1$$

where  $K_{a_2}$  and  $K_s$  are the acid dissociation constants of the second conjugate acid of the DAB and the acid dissociation constant of the conjugate acid of the TAB, respectively. The ratio  $[B]/[BH^+]$  for either compound is obtained as usual by

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{BH^+}}{\mathcal{E}_B - \mathcal{E}} = \frac{A - A_{BH^+}}{A_B - A}$$

where  $\mathcal{E}$  and  $A$  are apparent extinction coefficient and absorbance of a solution in the acidity range in which both acid and base are in equilibrium, and the subscripted quantities are the corresponding properties of the pure species as obtained in solutions of appropriate acidity.



This method was applied to the determination of  $K_T$  of the first conjugate acid of 4'-methyl-DAB in aqueous HCl containing 2% ethanol. In this particular case it was found necessary to use the extrapolation procedure  $A_B$  and  $A_{BH^+}$  which was previously used to obtain consistent results<sup>4</sup>. The value obtained for  $K_T$  was 4.20 in excellent agreement with the previous value of 4.13 in 20% ethanolic sulfuric acid<sup>1</sup>.

#### R e f e r e n c e s

1. For the previous paper in this series see M.Isaks and H.H.Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 86, 2209 (1964).
2. S.J. Yeh and H.H.Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 81, 3283 (1959).
3. P.A.Long and M.A.Paul, Chem. Revs., 57, 935 (1957).
4. H.H.Jaffe and R.W.Gardner, J. Am. Chem. Soc., 80, 319 (1958).

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ПЕПТИДОВ В ЩЕЛОЧАХ  
I ГИДРОЛИЗ ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН

И.Г.Орлов, В.В.Моисеев, М.И.Винник, У.И.Хургин

Институт химической физики АН СССР

(Москва)

Поступило 19 ноября 1965 г.

Настоящая работа посвящена исследованию механизма гидролиза дипептидов на примере гидролиза простейшего дипептида глицил-глицина в водных растворах КОН.

В работах (1-4) был установлен детальный механизм гидролиза простейших циклических и алифатических амидов. Кинетическими и спектральными методами было показано, что амиды в щелочных растворах ионизуются путем взаимодействия иона гидроксид-иона с карбонильной группой, причем могут образовываться однозарядные и двухзарядные ионы, а лимитирующей стадией является стадия взаимодействия этих ионов с молекулой воды.<sup>1</sup>

Дипептиды представляют собой более сложные молекулы, содержащие кроме амидной первичную аминную и карбоксильную группы. Целью работы явилось выяснение влияния концевых групп на реакционный центр и установления детального механизма гидролиза дипептидов.

В литературе известен целый ряд работ (5), в которых описан внутримолекулярный катализ концевыми группами карбоксильной или аминной. При этом амидная связь гидролизуеться через образование промежуточного соединения лактама. Возможность такого специфического внутримолекулярного катализа не исключена и в случае дипептидов.

Кинетика гидролиза глицил-глицина была исследована в широком интервале концентраций щелочи, где в значительной степени изменялись термодинамические параметры среды (активность воды и функция щелочности), входящие в кинетические уравнения.<sup>2</sup>

Щелочной гидролиз пептидов раньше практически не исследовался. В литературе имеется лишь несколько работ (6-10), в которых гидролиз дипептидов изучался при одной концентрации щелочи и, как правило, при одной температуре.

### Экспериментальная часть

В работе использовался чистый глицил-глицин, полученный из препарата "Реанал" путем двойной перекристаллизации. Растворы щелочей готовились растворением твердого КОН марки "ч" в бидистиллированной воде и титрованием 0,1 N раствором HCl по фенолфталеину. Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрическим методом. Применение этого метода оказалось возможным благодаря большим различиям в коэффициентах эстинкции исходного вещества и продуктов реакции. В интервале концентраций КОН от 0,5% до 50,6% реакция исследовалась в кварцевых кюветах и степень гидролиза определялась по изменению оптической плотности раствора при  $\lambda = 232 \text{ мμ}$ , при этом концентрация глицил-глицина составляла не более  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/литр. Реакция изучалась при температурах от 25° до 88°. В более разбавленных растворах КОН реакция проводилась при 88° в кварцевой колбе с двойным шлифом, из которой через определенные промежутки времени отбирались пробы, оптическая плотность которых определялась при 25° и  $\lambda = 218 \text{ мμ}$ . Концентрация глицил-глицина в этих опытах не превышала  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/литр.

Реакция гидролиза протекает по первому порядку. Константа скорости сохраняет постоянство вплоть до полного превращения глицил-глицина в глицин. Реакция необратима, так как оптическая плотность в конце опыта соответствовала оптической плотности продуктов гидролиза при той же молярной концентрации.

В таблице I приведены значения эффективных констант скорости при различных концентрациях КОН и различных температурах. Эти данные хорошо описываются уравнением Аррениуса. Эффективная энергия активации гидролиза глицил-глицина изменяется от 13,5 до 16,0 ккал/моль.

Таблица I

Константы скорости гидролиза глицил-глицина в водных растворах КОН при различных температурах

КОН вес. %	$t^{\circ}$	Кэфф мин <sup>-1</sup>	КОН вес. %	$t^{\circ}$	Кэфф мин <sup>-1</sup>
0,10	88,0	4,15 $10^{-4}$	69,0	3,79 $10^{-2}$	
0,23	88,0	1,06 $10^{-3}$	59,5	1,84 $10^{-2}$	
0,50	88,0	2,99 $10^{-3}$	50,0	1,20 $10^{-2}$	
	78,5	1,78 $10^{-3}$			
	69,0	1,5 $10^{-3}$	40,0	4,93 $10^{-2}$	
1,00	88,0	6,56 $10^{-3}$	7,73 88,0	1,23 $10^{-1}$	
	78,5	3,98 $10^{-3}$	78,5	1,42 $10^{-2}$	
	69,0	2,47 $10^{-3}$	59,5	2,46 $10^{-2}$	
	59,5	1,26 $10^{-3}$	40,0	7,36 $10^{-3}$	
	50,0	6,90 $10^{-4}$	10,0 88,0	1,35 $10^{-1}$	
2,18	88,0	1,65 $10^{-2}$	78,5	1,06 $10^{-1}$	
	78,5	1,11 $10^{-2}$	69,0	5,99 $10^{-2}$	
	69,0	7,18 $10^{-3}$	59,5	3,63 $10^{-2}$	
	59,5	3,45 $10^{-3}$	50,0	2,53 $10^{-2}$	
3,10	88,0	3,40 $10^{-2}$	10,8 59,5	3,10 $10^{-2}$	
	78,5	1,81 $10^{-2}$	50,0	2,56 $10^{-2}$	
	69,0	1,22 $10^{-2}$	40,0	1,32 $10^{-2}$	
	59,5	6,38 $10^{-3}$	25,0	2,24 $10^{-3}$	
	50,0	3,33 $10^{-3}$	15,0 50,0	4,14 $10^{-2}$	
	40,0	1,68 $10^{-3}$	40,0	2,53 $10^{-2}$	
5,30	88,0	6,02 $10^{-2}$			
	78,5	3,95 $10^{-2}$	25,0	1,70 $10^{-3}$	
	69,0	2,16 $10^{-2}$	20,0 59,5	1,71 $10^{-1}$	
	59,5	1,08 $10^{-2}$	50,0	8,60 $10^{-2}$	
	50,0	5,98 $10^{-2}$	25,0	1,29 $10^{-2}$	
7,21	88,0	1,15 $10^{-1}$	22,2 50,0	1,63 $10^{-1}$	
	79,5	5,40 $10^{-2}$	40,0	6,15 $10^{-2}$	
			25,0	1,59 $10^{-2}$	
26,1	50,0	2,19 $10^{-1}$	39,7 50,0	5,22 $10^{-1}$	
	40,0	8,40 $10^{-2}$	40,0	2,72 $10^{-1}$	
	25,0	2,44 $10^{-2}$	25,0	7,65 $10^{-2}$	



32,5	50,0	$2,92 \cdot 10^{-2}$	44,6	50,0	$7,58 \cdot 10^{-1}$
	40,0	$1,35 \cdot 10^{-1}$		40,0	$3,56 \cdot 10^{-1}$
	25,0	$4,09 \cdot 10^{-2}$		25,0	$9,65 \cdot 10^{-2}$
35,0	50,0	$4,48 \cdot 10^{-2}$	45,0	50,0	$7,20 \cdot 10^{-1}$
	40,0	$2,12 \cdot 10^{-1}$	40,0	40,0	$4,38 \cdot 10^{-1}$
	25,0	$6,10 \cdot 10^{-2}$		25,0	$1,26 \cdot 10^{-1}$
37,0	50,0	$4,43 \cdot 10^{-1}$	50,6	50,0	$8,73 \cdot 10^{-1}$
	40,0	$2,32 \cdot 10^{-1}$		40,0	$4,31 \cdot 10^{-1}$
	25,0	$6,45 \cdot 10^{-2}$		25,0	$1,21 \cdot 10^{-1}$

В таблице 2 представлены значения  $\lg K_{\text{эфф}}$  в зависимости от концентрации КОН при 25° и для слабых растворов при 88°. Данные  $\lg K_{\text{эфф}}$  при 25° для растворов от 0,5% до 10% КОН получены экстраполяцией по уравнению Аррениуса из экспериментальных значений  $K_{\text{эфф}}$  при более высоких температурах.

Таблица 2.

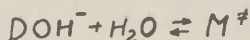
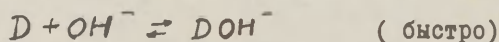
КОН вес%	$\lg K_{\text{эфф}}^{25}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88}$	-B <sub>0</sub>	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{K_{\text{эфф}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{E}{\text{ккал моль}}$
0,1		-3,38	-1,80		-1,58	
0,23		-2,98	-1,47		-1,51	
0,5		-2,52	-1,15		-1,37	
1,0		-2,18	-0,85		-1,33	
2,18		-1,76	-0,54		-1,22	
3,10		-1,47	-0,38		-1,11	
5,30		-1,20	-0,13		-1,07	
0,50	-4,29	-1,15	-1,15		-3,14	13,5
1,0	-3,92		-0,85		-3,07	13,5
2,18	-3,46		-0,54		-2,92	13,5
3,10	-3,24		-0,38		-2,86	13,5
5,30	-2,94		-0,13	-0,01	-2,80	13,5
7,21	-2,74		+0,02	-0,02	-2,74	13,5
7,73	-2,60		+0,09	-0,02	-2,67	13,5
10,00	-2,45		+0,24	-0,03	-2,66	13,5
10,8	-2,36		+0,29	-0,03	-2,62	14,0
15,0	-2,12		+0,52	-0,05	-2,59	14,0

20,0	-1,88	+0,81	-0,08	-2,60	15,0
22,2	-1,80	+0,95	-0,10	-2,65	15,5
26,1	-1,59	+1,19	-0,13	-2,65	15,5
32,5	-1,39	+1,57	-0,23	-2,73	15,5
37,0	-1,19	+1,87	-0,31	-2,75	15,5
39,7	-1,12	+2,05	-0,37	-2,80	15,5
44,7	-1,01	+2,40	-0,52	-2,89	16,0
45,0		+2,42	-0,54		16,0
50,6	-0,92	+2,82	-0,80	-2,94	16,0

ж/. В слабых растворах КОН при расчетах принималось, что значения  $V_0$  при  $25^\circ$  и  $88^\circ$  равны. В подтверждение этого были проведены измерения  $p_{\text{CH}}$  на приборе ДПУ-0,1 при  $25^\circ$  и  $88^\circ$ . В пределах погрешности измерений эти значения оказались равными.

#### Обсуждение результатов.

Для объяснения полученных данных мы приняли, что дипептиды (Д) также как и амиды в щелочной среде ионизируются путем присоединения иона гидроксидла к карбонильной группе реагента, а лимитирующей является стадия взаимодействия ионизованной формы ( $\text{DON}^-$ )  $\text{C}_0$  молекулой воды:



$$W = K_{\text{эфф}} \cdot C_0 = K_{\text{ист}} \cdot C_{\text{M}^\ddagger} = K_{\text{ист}} \frac{C_{\text{DON}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{DON}^-}}{f^\ddagger} \quad \begin{matrix} \text{продукты} \\ (\text{медленно}) \end{matrix}$$

где  $C_0 = C_D + C_{\text{DON}^-}$  — общая концентрация реагента,  $K_{\text{ист}}$  — истинная константа скорости и  $f_{\text{DON}^-}$ ,  $f^\ddagger$  — коэффициенты активности формы  $\text{DON}^-$  и активированного комплекса. Эффективная и истинная константы скорости связаны соотношением:

$$K_{\text{эфф}} = \frac{K_{\text{ист}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p / a_{\text{OH}^-} \cdot f_D / f_{\text{DON}^-}} \quad (1)$$

$$\text{где } K_p = \frac{a_D \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{DON}^-}}.$$

Отношение  $a_{\text{OH}^-} f_D / f_{\text{DON}^-}$  соответствует функции

щелочности  $V_0$  (3) и уравнение I принимает вид:

$$K_{эфф} = \frac{K_{ист} \cdot a_{H_2O}}{1 + K_p / v_0} \quad (2)$$

Если реагент в основном находится в неионизованной форме, то

$$K_{эфф} = \frac{K_{ист}}{K_p} a_{H_2O} \cdot v_0 \quad (3)$$

Как видно из таблицы 2 экспериментальные данные по гидролизу глицил-глицина хорошо укладываются в уравнение (3) в области концентраций от 7,73% до 26,10% КОН и в интервале концентраций от 32,5% до 50,6% КОН описываются уравнением (2), которое можно привести к виду:

$$\frac{a_{H_2O}}{K_{эфф}} = \frac{1}{K_{ист}} + \frac{K_p}{K_{ист}} \frac{1}{v_0} \quad (4)$$

Из графика, построенного в координатах  $\frac{a_{H_2O}}{K_{эфф}} - \frac{1}{v_0}$  вычислены значения

истинной константы скорости превращения формы  $DOH^-$   $K_{ист} = I(\text{мин}^{-1})$  и константы равновесия ее образования  $K_p = 5 \cdot 10^2$  (рис. I).

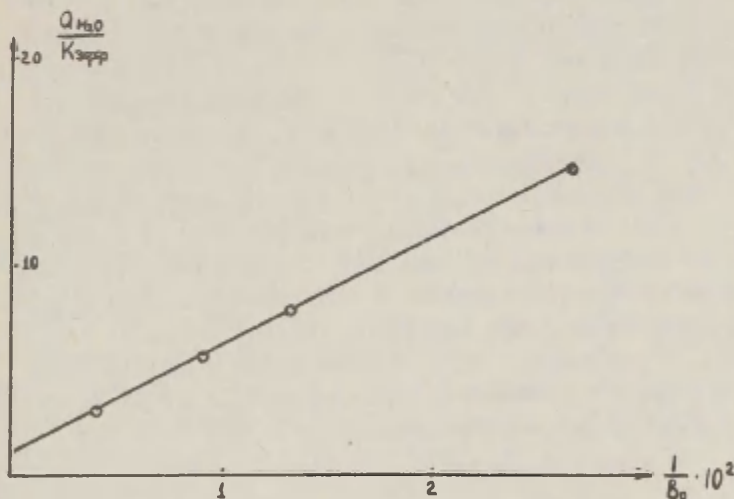


Рис. I  
- 185 -

В области концентраций КОН ниже 5,3%, как видно из таблицы 2, экспериментальные данные не описываются уравнением (3).

На рис. 2 представлена зависимость  $K_{эфф}$  от функции щелочности  $V_0$  ( $lg a_{OH^-}$ ). В области значений  $V_0$  от -0,13 до 1,15 пропорциональность между изменением  $lg K_{эфф}$  и  $V_0$  нарушается и тангенс угла наклона этой прямой становится большим. Однако, в еще более разбавленных растворах КОН от 0,5% до 0,1% (в области значений  $V_0$  соответственно от -1,15 до -1,80) зависимость (3) восстанавливается и тангенс угла наклона прямой на рис. 2 становится вновь равным 1.

Такая аномальная зависимость  $lg K_{эфф}$  от  $V_0$  говорит о том, что глицил-глицин в растворах КОН ниже 0,5% КОН находится в виде одной формы, менее реакционноспособной, а в растворах более концентрированных чем 5,3% КОН, в виде другой более реакционноспособной формы. Зависимость  $K_{эфф}$  от концентрации щелочи для обеих форм хорошо описывается уравнением (3) с той лишь разницей, что  $K_{ис1}/K_p$  для менее реакционноспособной формы равно  $7 \cdot 10^{-4}$  и для другой формы  $K_{ис2}/K_p = 2 \cdot 10^{-3}$ .

В растворах КОН от 0,5% до 5,3% глицил-глицин присутствует в виде смеси обеих форм и уравнение (3) в этой области не соблюдается.

Для выяснения природы этих форм мы исследовали спектры ИК и ЯМР глицил-глицина в растворах КОД от 0,23% до 20%. Использование растворов КОД обусловлено удобством получения ИК и ЯМР спектров в этих растворах. Предварительными опытами было показано, что изотопный эффект  $K_{OH^-}/K_{OD^-}$  в интервале концентраций от 0,5% до 10% щелочи монотонно возрастает от 1,0 в 0,5% растворе до 1,3 в 15% растворе щелочи.

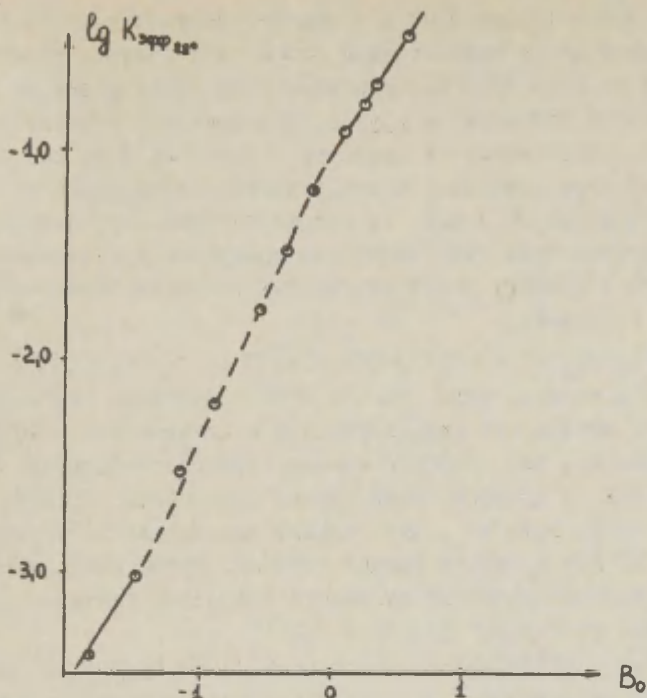
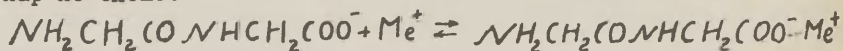


Рис.2

Зависимость  $\lg K_{\text{эфф}}$  щелочного гидролиза глицил-глицина от функции щелочности  $B_0$  при  $88^\circ$ .

ИК спектры получались на приборе ИКС-14 в области от 1100 до  $2000 \text{ см}^{-1}$ , где имеются сильные полосы поглощения  $(\text{C}=\text{O})=1635 \text{ см}^{-1}$  и  $(\text{COO}^-)=1597 \text{ см}^{-1}$ . Однако, с изменением концентрации KOD в спектрах заметных изменений не было отмечено. В спектрах же ЯМР (прибор JNM-C-60) был отмечен слабый сдвиг пика протонов  $\text{CH}_2$  группы глицил-глицина, находящейся у карбоксильного конца, в сторону слабого поля на  $\sim 0,03 \text{ м.д.}$  при переходе к разбавленным растворам. Подобно изменению отношения  $\lg \frac{K_{\text{эфф}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} B_0}$  в зависимости от концентрации KOH, положение этого пика в слабых

растворах KOD до 1,0% и в крепких растворах от 7,0% до 20% не зависит от концентрации KOD и в области концентраций от 1,0% до 7,0% KOD наблюдается постепенный сдвиг из одного крайнего положения в другое. Эти данные исключают возможность образования в качестве одной из форм ионов и соединений типа лактамов, которые должны значительно отличаться по спектрам ИК и ЯМР от глицил-глицина. Относительно природы этих форм нами были высказаны следующие предположения. Прежде всего в крепких растворах щелочи возможно образование ионных пар по схеме:



Были добавлены соли  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  к щелочным растворам одинаковой молярности глицил-глицина и циклического амида, валеролактама, для которого ионные пары не образуются. Как видно из табл. 3 добавки солей влияют одинаковым образом на гидролиз обоих веществ, что служит доказательством отсутствия ионных пар в случае глицил-глицина. Кроме того, нами была исследована кинетика щелочного гидролиза глицил-глицина в водных растворах  $\text{LiOH}$  и  $\text{CsOH}$ .

На рис. 3 представлена зависимость  $\lg k_{\text{гид}}/a_{\text{щ}}$  при 25° от молярности щелочей. И в этом случае имеет место отсутствие влияния природы катиона на кинетику. Таким образом, предположение об образовании ионных пар оказалось несостоятельным.

Таблица 3.

KOH вес%	K <sub>эфф</sub> 25° гл-гл		K <sub>эфф</sub> 25° валеро- лактама	
	ж) $\text{NaCl}$	-	ж) $\text{NaCl}$	-
0,56	-4,40	-4,28	-3,21	-3,11
5,60	-2,46	-2,44	-2,14	-2,09

ж) соль  $\text{NaCl}$  добавлялась в раствор KOH до насыщения при 20°.



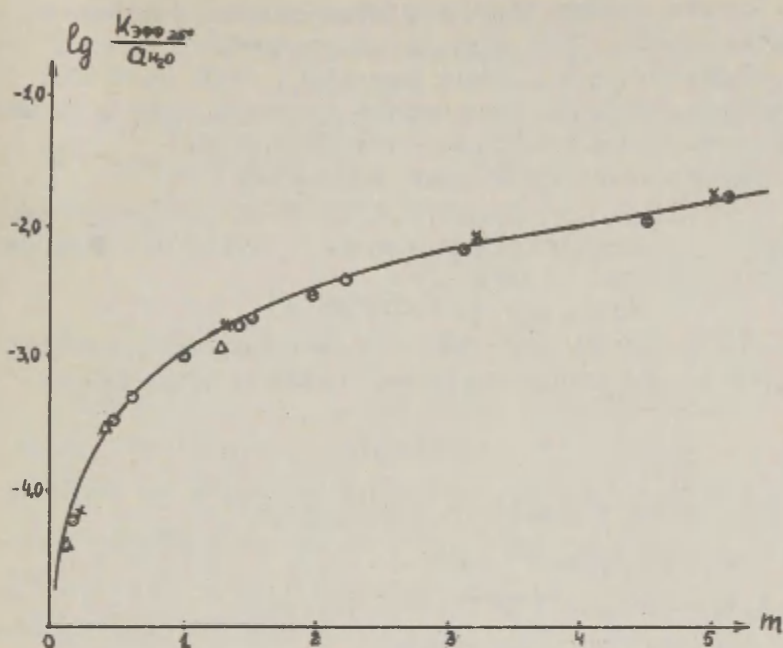


Рис. 3.  
Зависимость  $\lg \frac{K_{эфф}}{a_{H_2O}}$  при 25° от моляльности различных щелочей. • KOM, x CsOH, Δ- LiOH

При исследовании гидратации ряда аминокислот и дипептидов (II) было показано, что в водных и слабо щелочных средах они находятся в виде специфических гидратов. Возможно, что с увеличением концентрации щелочи происходит перестройка этого гидрата с образованием более реакционноспособной формы. Последующие работы будут посвящены разбору этого предположения.

## Выводы.

1. Изучена кинетика гидролиза глицил-глицина в интервале концентраций от 0,10 до 50,6% КОН при 25-90°.
2. Глицил-глицин в щелочных растворах (37,0- 50,6% КОН) ионизуется и лимитирующей стадией гидролиза является взаимодействие ионизованной формы с молекулой воды.
3. Определена константа ионизации ( $K_p = 500$ ).
4. В интервале концентраций 0,10-5,29% КОН наблюдается занижение  $K_{эфф}$  гидролиза глицил-глицина по сравнению с вычисленными значениями по уравнению  
$$\lg K_{эфф} - B_0 = \text{const}$$
5. Исследованы ИК и ЯМР спектры глицил-глицина в растворах KOD и высказаны предположения о природе этого эффекта.

## Литература.

1. М.И.Винник, Ю.В.Моисеев, Л.В.Палагина, ДАН СССР, 138, 149 (1961).
2. М.И.Винник, Ю.В.Моисеев, Л.В.Палагина, ДАН СССР, 143, 1127 (1962).
3. Ю.В.Моисеев, Э.Я.Бахрах, М.И.Винник ж.Ф.Х., 37 (1963).
4. M.I.Vinnik, Yu.V.Moiseev, Tetrahedron 19, 1441 (1963).
5. M.L.Bender, Chem.Rev. 60, 53 (1960).
6. E.Abderhalden, Z.phys.Chem. 170, 146 (1927).
7. S.Goldschmidt, Ann. 483, 190 (1930).
8. P.Levine, J.Biol.Chem. 97, 717 (1932).
9. S.Glasstone, J.A.C.S. 76, 3741 (1954).
10. H.Hartmann, Z.Naturforsch. 17 b, 143 (1962).
11. И.Г.Орлов, В.С.Маркин, Ю.В.Моисеев, У.И.Хургин, ж. Стр.Химии ( в печати).

Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alkali  
I. Hydrolysis of Glycyl-Glycine in Aqueous Solutions  
of KOH

I.G.Orlov, Y.Y.Moiseyev, M.I.Vinnik, U.I.Khurgin  
Institute of Chemical Physics of the U.S.S.R.Academy  
of Sciences, Moscow

Received November 19, 1965

S u m m a r y

The kinetics of glycyl-glycine hydrolysis at 25 to 88° in a KOH concentration range of 0.10 to 50.6 per cent was studied spectrophotometrically. In alkali solutions (37.0 to 50.6 per cent of KOH) glycyl - glycine will ionize. Interaction of the ionized form with a water molecule is the rate-limiting step of hydrolysis. The equilibrium constant of ionization is  $k_p = 5 \times 10^2$  and the true rate constant is  $k_{tr} = 1 \text{ min}^{-1}$ .  $k_{eff}$  is found to be lower in the range of 0.10 to 5.25 per cent compared to that calculated from the equation

$$k_{eff} = k_{tr}/k_p a_{H_2O} \cdot b_0$$

The possible reasons for this effect are discussed making use of the data obtained from IR and NMR spectra of glycyl-glycine in KOH solutions.

## КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ПЕПТИДОВ В ЩЕЛОЧАХ

### II ГИДРОЛИЗ 2,5- ДИКЕТОПИПЕРАЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН.

И.Г.Орлов, Ю.В.Моисеев, Л.Н.Чеботарев, М.И.Винник

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 19 ноября 1965 г.

Основанием для данной работы послужили литературные данные о возможности образования из дипептидов в водных растворах кислот и щелочей дикетопиперазинов, присутствие которых должно отражаться на кинетике гидролиза дипептидов. Н.Д.Зелинский и Н.И.Гаврилов [2] при исследовании автоклавного гидролиза белков разбавленными кислотами обнаружили процессы ангидридации дипептидов. Бригль, Абдерхальден, Комм и Людке [3] также обнаружили дикетопиперазины после нагревания глицил-глицина, *DL*-лейцина и других дипептидов в кислой среде. К.Т.Порошин, Т.Д.Козаренко и Ю.И.Хургия [4] обнаружили в нейтральной и щелочной среде взаимное превращение *DL*- $\alpha$ -аланинового и глицил-глицинового ангидрида и соответствующих им дипептидов. По их данным реакция щелочного гидролиза 2,5-дикетопиперазина при pH 14 обратима и в таких растворах дипептиды частично ангидридизуются после некоторого периода индукции. Эти данные были получены путем определения количества меди, связанной с дипептидом в виде биуретового комплекса.

Вместе с тем Хартмами и др. [5] исследуя щелочной гидролиз дипептидов путем разделения продуктов реакции с помощью бумажной хроматографии, судя по всему, не обнаружили присутствия дикетопиперазинов, что заставляет критически подойти к данным работы [4].

В связи с этим, нами в первую очередь, была проверена возможность образования 2,5- дикетопиперазина из глицил-глицина в нейтральных и щелочных растворах методом ЯМР и спектрофотометрически в УФ - области. Спектры ЯМР снимались на приборе *JNM-C - 60*, концентрация глицил-глицина составляла 2 м/литр. Отсутствие при такой концентрации пика 2,5- дикетопиперазина в D<sub>2</sub>O гарантирует, что его концентрация не превышает 1% от концентрации глицил-глицина. Кроме того, совпадение экстинкций продуктов гидролиза 2,5- дикетопиперазина и глицил-глицина при одинаковой длине волны  $\lambda = 232 \text{ мμ}$  во всем исследованном интервале КОН также свидетельствует о практическом отсутствии обратимости в этой реакции. Таким образом, эти исследования показали, что в нейтральной и щелочной среде не происходит заметной циклизации глицил-глицина до 2,5- дикетопиперазина. Далее нами была изучена кинетика гидролиза 2,5- дикетопиперазина в широком интервале концентраций КОН. В работе использовались дважды перекристаллизованные препараты: глицил-глицин "Реанал" и 2,5- дикетопиперазин "*Austzowagen*". При исследовании кинетики концентрации дикетопиперазина не превышала  $10^{-3}$  моль/литр, что исключало влияние реагентов на состав среды. В исследованном интервале концентраций щелочи константа скорости гидролиза дикетопиперазина была выше почти в 50 раз константы скорости распада глицил-глицина, поэтому гидролиз глицил-глицина при обработке экспериментальных данных не принимался во внимание. Константа скорости гидролиза 2,5- дикетопиперазина первого порядка и сохраняет постоянство вплоть до полного превращения его в диглицин. В таблице I приведены значения эффективных констант скорости  $K_{\text{эфф}}$  при различных концентрациях и различных температурах. Эти данные хорошо описываются уравнением Аррениуса. В таблице 2 даны значения  $K_{\text{эфф}}$  при 25° в зависимости от концентрации КОН.

Таблица I

Константы скорости гидролиза 2,5- дикетопиперазина  
в водных растворах КОН при различных температурах

КОН вес%	T°C	$k_{эфф} \cdot 10^{-1}$	КОН вес%	T°C	$k_{эфф} \cdot 10^{-1}$
0,025	88,0	$1,85 \cdot 10^{-2}$		69,0	$2,40 \cdot 10^{-1}$
	79,5	$1,32 \cdot 10^{-2}$		50,0	$1,31 \cdot 10^{-1}$
	69,0	$9,10 \cdot 10^{-3}$		25,0	$4,90 \cdot 10^{-2}$
0,05	88,0	$2,85 \cdot 10^{-2}$	1,10	88,0	1,70
	78,5	$2,09 \cdot 10^{-2}$		69,5	$7,76 \cdot 10^{-1}$
	69,0	$1,38 \cdot 10^{-2}$		50,0	$4,46 \cdot 10^{-1}$
0,10	88,0	$7,10 \cdot 10^{-2}$		25,0	$1,55 \cdot 10^{-1}$
78,5	78,5	$5,90 \cdot 10^{-2}$	2,46	50,0	1,35
	69,0	$3,90 \cdot 10^{-2}$		40,0	$8,90 \cdot 10^{-1}$
	59,5	$2,75 \cdot 10^{-2}$		25,0	$3,38 \cdot 10^{-1}$
	50,0	$1,59 \cdot 10^{-2}$	5,12	50,0	3,31
	40,0	$1,12 \cdot 10^{-2}$		40,0	1,58
	25,0	$4,68 \cdot 10^{-2}$		25,0	$5,50 \cdot 10^{-1}$
0,23	88,0	$1,70 \cdot 10^{-1}$	12,3	50,0	3,29
	78,5	$1,23 \cdot 10^{-1}$		40,0	1,58
	69,0	$9,10 \cdot 10^{-2}$		25,0	$7,18 \cdot 10^{-1}$
	59,5	$6,15 \cdot 10^{-2}$	20,1	40,0	2,08
	40,0	$2,70 \cdot 10^{-2}$		25,0	$5,40 \cdot 10^{-1}$
	25,0	$1,58 \cdot 10^{-2}$		15,0	$2,46 \cdot 10^{-1}$
0,5	88,0	$5,50 \cdot 10^{-1}$	29,8	25,0	$4,32 \cdot 10^{-1}$



Таблица 2

КОН вес%	$\lg K_{эфф}$	$-B_0$	$\lg a_{H_2O}$	$\lg \frac{K_{эфф}}{a_{H_2O} b_0}$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
0,025	-2,91	-2,38		-0,53	9,5
0,05	-2,71	-2,15		-0,56	9,5
0,10	-2,33	-1,80		-0,53	9,5
0,23	-1,80	-1,40		-0,40	8,5
0,50	-1,31	-1,15		-0,16	8,5
1,10	-0,81	-0,80		-0,01	8,5
2,46	-0,47	+0,49			11,5
5,12	-0,25	-0,15			14,0
12,3	-0,24	+0,37	-0,04	-0,20	14,0
20,1	-0,27	+0,82	-0,08	-0,19	14,0
29,8	-0,36	+1,40	-0,17	-0,19	

## Обсуждение результатов

Для объяснения полученных данных мы приняли, что 2,5-дикетопиперазин (D) также как амиды и глицил-глицин в щелочной среде ионизируется путем присоединения иона гидроксила к карбонильной группе ( $DOH^-$ ), а лимитирующей является стадия взаимодействия ионизованной формы с молекулой воды. Также как и в случае [1]

$$K_{эфф} = \frac{K_{и\ddot{O}} a_{H_2O}}{1 + K_p / b_0} \quad (I)$$

$$\text{где } B_0 = a_{OH^-} f_D / f_{DOH^-} \quad K_p = \frac{a_D a_{OH^-}}{a_{DOH^-}}$$

В области концентраций КОН от 0,025% до 0,1%, где ионизация реагента незначительна.

$$K_{эфф} = \frac{K_{и\ddot{O}}}{K_p} a_{H_2O} b_0 \quad (2)$$

Как видно из таблицы 2 экспериментальные данные хорошо укладываются в это уравнение и дают для  $\frac{K_{исг}}{K_p}$  значение, равное - 0,53. При концентрациях щелочи больших 0,1% зависимость (2) не выполняется из-за значительной ионизации. Причем, уравнение (I) также не описывает экспериментальных данных. Наблюдаемые значения оказываются выше, чем по уравнению (I). Очевидно, это завышение связано со вторичной ионизацией, что имело место и в случае амидов и лактамов [6] .

$$K_{эфф} = \frac{K_{исг}' K_p'' a_{H_2O} / \beta_0 + K_{исг}'' a_{H_2O}}{1 + K_p'' a_{H_2O} / \beta_0 + K_p' K_p'' a_{H_2O} / \beta_0^2} \quad (3)$$

Считая, что в нашем случае соотношение концентраций неионизованной, однократно - и дважды ионизованной форм реагента выражается неравенством  $C_D + C_{DOO^-} \gg C_{OON^-}$  \*) и считая  $a_{H_2O} = 1$ , так как речь идет о слабых растворах щелочи, приводим уравнение (3) к виду :

$$K_{эфф} = \frac{K_{исг}' K_p'' / \beta_0 + K_{исг}''}{1 + K_p' K_p'' / \beta_0^2} \quad (4)$$

или преобразуя, получим :

$$\frac{1}{\beta_0^2} - \frac{K_{исг}''}{K_{эфф} K_p' \beta_0} = \frac{K_{исг}''}{K_p' K_p''} \frac{1}{K_{эфф}} - \frac{1}{K_p' K_p''} \quad (5)$$

Это есть уравнение прямой  $y = ax + b$ , в котором

$$y = \frac{1}{\beta_0^2} - \frac{K_{исг}''}{K_p' K_{эфф} \beta_0} \quad x = \frac{1}{K_{эфф}}$$

\*) Предполагалось также, что соотношение между концентрациями форм может быть выражено и таким неравенством :  $C_{DOH^-} + C_{DOO^-} \gg C_D$

В этом случае уравнение (3) приводится к виду :

$$K_{эфф} = \frac{K_{исг}' K_p'' / \beta_0 + K_{исг}''}{1 + K_p'' / \beta_0}$$

которое не описывает экспериментальных данных.

Решая графически это уравнение (рис. I) получаем значение  $K_{ист} = 6,2 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$

Так как мы допускаем, что концентрация однократно ионизованной формы 2,5- дикетопиперазина мала, то скорость реакции гидролиза 2,5- дикетопиперазина должна преимущественно определяться превращением дважды ионизованной формы реагента, то есть, должно соблюдаться условие

$$K_{эфф} \cdot C_0 = K_{ист}'' \cdot C_{000''} \quad (6)$$

или  $K_{эфф} / K_{ист}'' = C_{000''} / C_0$

В таблице 3 сопоставлены величины  $K_{эфф} / K_{ист}$  и  $C_{000''} / C_0$ . Как видно из этих данных, условие (6) выполняется для концентраций растворов щелочи от 1,1% до 12,3%. В области концентраций от 0,23% до 1,1% КОН заметный вклад в процесс гидролиза вносит превращение однократно ионизованной формы реагента. Поэтому здесь для вычисления остальных кинетических констант изучаемого процесса было использовано общее уравнение (3).

Их величины составляют

$$K_P'' = 2,55 \cdot 10^{-1}$$

$$K_{ист}' = 1,15 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

$$K_P = 3,92 \cdot 10^{-1}$$

В растворах КОН более концентрированных, чем 12,3% 2,5-дикетопиперазин переходит в дважды ионизованную форму и кинетические данные описываются уравнением

$$K_{эфф} = K_{ист}'' \cdot \alpha_{H_2O}$$

Величина  $K_{ист}$  вычисленная по этому уравнению совпадает со значением полученным по уравнению (5).

Таким образом, щелочной гидролиз 2;5- дикетопиперазина происходит по следующему механизму:

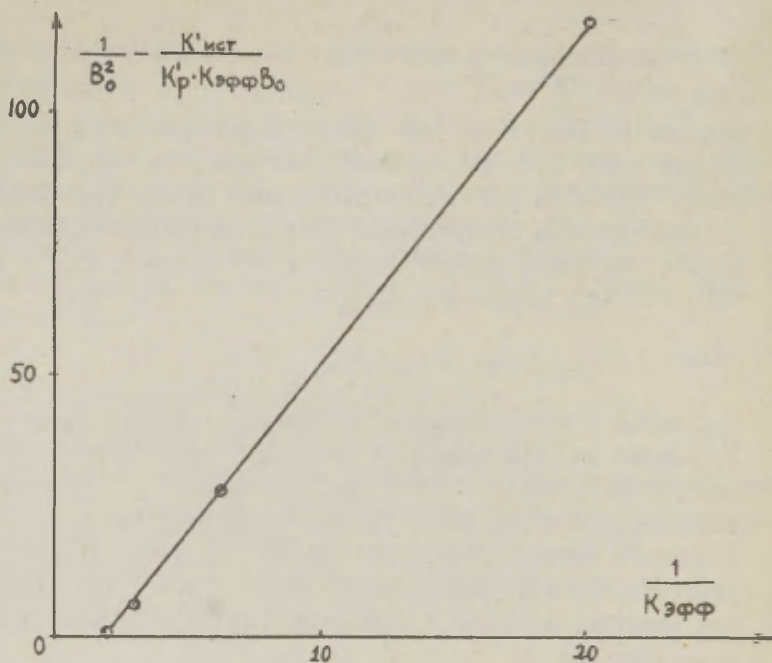
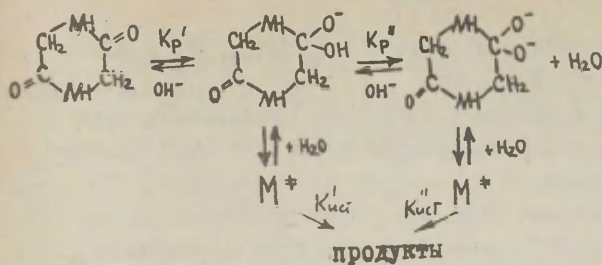


Рис. I

Таблица 3.

кон вс. %	$K_{эфф}/K_{ист}''$	$C_{доо}''/C_0$
0,23	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
0,50	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
1,10	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
2,46	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$
5,0	$9,1 \cdot 10^{-1}$	1,1
6,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$	1,05
8,0	1,0	1,01
10,0	1,02	1,0
12,3	1,2	1,0



Для подтверждения этого были исследованы УФ спектры 2,5-дикетопиперазина в КОН.

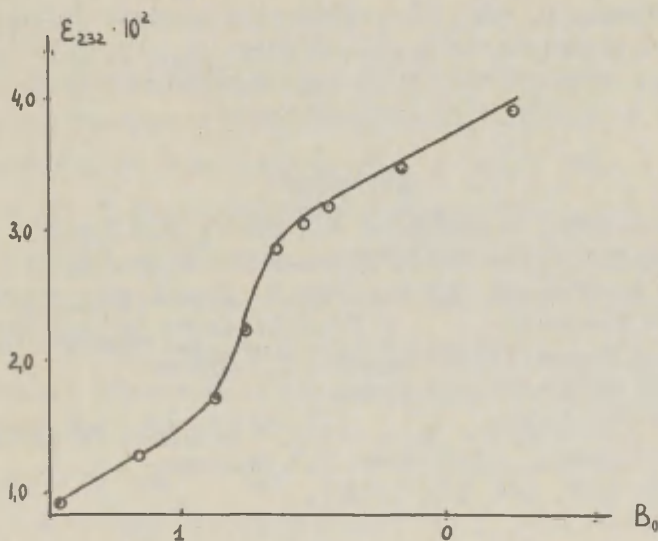


Рис. 2

Изменение коэффициента экстинкции 2,5-дикетопиперазина ( $232 \text{ м}_\mu$ ) относительно функции щелочности  $B_0$  при  $25^\circ$ . На рис.2 приведена зависимость экстинкции 2,5- дикетопиперазина при  $\lambda = 232 \text{ м}_\mu$  от  $B_0$ . Как видно в области значений  $B_0$  от 1 до 0,6 экстинкция резко возрастает. Именно в этой области появляются двухзарядные ионы 2,5- дикетопиперазина.

## Выводы

1. Исследована кинетика щелочного гидролиза, УФ и ЯМР спектры 2,5- дикетопиперазина.
2. Показано, что в щелочных средах 2,5-дикетопиперазин может находиться в неионизованной форме и в виде однозарядных и двухзарядных ионов.
3. Установлен механизм гидролиза 2,5- дикетопиперазина в щелочных средах. Показано, что реакционноспособными являются однозарядные и двухзарядные ионы, а лимитирующая стадия заключается во взаимодействии этих ионов с молекулой воды.
4. Определены константы ионизации и истинные константы скорости однократно ионизованной формы ( $K_p = 3,92 \cdot 10^{-1}$ ,  $K_{ист} = 1,15 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ) и дважды ионизованной формы ( $K_p = 2,55 \cdot 10^{-1}$ ,  $K_{ист} = 6,2 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ).

## Литература

1. И.Г.Орлов, Ю.В.Моисеев, М.И.Винник, У.И.Хургин.  
Реакционная способность органических соединений (в печати).
2. И.Д.Зелинский, Н.И.Гаврилов *Biochem. Z* 182, 18 (1927)
3. M. Lüdke *Z Physiol. Chem* 141, 100 (1924)
4. К.Т.Порошин, Т.Д.Козареико, У.И.Хургин  
ДАН СССР, 109, 329 (1955)
5. H. Hartmann. *Z. Naturg.* 176, 143 (1962)
6. М.И.Винник, Ю.В.Моисеев, Л.В.Палагина,  
ДАН СССР, 143, 1127 (1962).



Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alkali  
II. Hydrolysis of 2,5-Diketopiperazine in Aqueous  
KOH Solutions

I.G.Orlov, Y.V.Moiseyev, L.N.Chebotaev,  
M.I.Vinnik

Institute of Chemical Physics, Academy of  
Sciences of the U.S.S.R.

Received November 19, 1965.

S u m m a r y

The kinetics of 2,5-diketopiperazine hydrolysis at various temperatures was studied in the range of KOH concentrations from 0.025 to 29.8 per cent. The mechanism of 2,5-diketopiperazine hydrolysis in aqueous alkaline solutions was established. Single-charged and double-charged ions were found to be reactive. Ionization constants and true rate constants for conversion of the single- and double-charged ions at 25°C were found to be  $k_p = 3.92 \times 10^{-1}$ ,  $k_{tr} = 1.15 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  and  $k_p = 2.55 \times 10^{-1}$ ,  $k_{tr} = 6.2 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectively.

## КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ПЕПТИДОВ В ЩЕЛОЧАХ.

### III. ГИДРОЛИЗ ГЛИЦИНАМИДА, ЛЕЙЦИНАМИДА И $\gamma$ -АЦЕТИЛ-ГЛИЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН.

И.Г. Орлов, Ю.В. Моисеев, М.И. Винник.

Институт Химической Физики АН СССР (Москва).

Поступило 19 ноября 1965 г.

В первой части настоящего исследования (I) для объяснения аномального поведения кинетики гидролиза глицин-глицина в разбавленных растворах КОН было высказано предположение об изменении специфической гидратации у глицил-глицина с увеличением концентрации щелочи. Глицил-глицин содержит три функциональные группы: амидную, аминную и карбоксильную. Поскольку  $\gamma$ -метилацетамид, соединение содержащее только амидную группу, не обнаруживает аномального поведения в кинетике гидролиза в разбавленных растворах КОН (2), то упомянутый эффект связан с наличием аминной и карбоксильной групп. Для того чтобы выяснить, какая из этих групп ответственна, была исследована кинетика щелочного гидролиза модельных соединений, содержащих только одну из этих групп: глицинамида, лейцинамида и  $\gamma$ -ацетилглицина.

#### Экспериментальная часть.

В работе использовался перекристаллизованный  $\gamma$ -ацетилглицин фирмы "Реанал" и  $\beta$ -лейцинамид фирмы "Austrowaten". Особенно тщательной очистке с помощью колоночного электрофореза на целлюлозном носителе в ацетатном буфере подвергался глицинамид солянокислый. Кинетика гидролиза, как и в [1], исследовалась по изменению оптической плотности раствора в УФ-области при 230 - 232 м $\mu$ . Молярная концентрация реагента в растворе, как правило, была не менее, чем в 10 раз ниже концентрации щелочи. В слабых растворах КОН контролировалось pH среды в начале и в

конце опыта, и в тех случаях, когда отмечалось влияние реагента на среду, вносилась поправка в функцию щелочности

$B_0$ . Для всех трех изученных веществ процесс гидролиза мономолекулярен относительно реагента и необратим.

Константа скорости постоянна вплоть до конца реакции. В таблице 1,2,3 представлены значения констант скорости гидролиза соответственно глициламида, лейцинамида и  $\gamma$ -ацетилглицина в растворах КОН при различных температурах. Эти данные хорошо укладываются в уравнение Аррениуса. В таблице 4,5,6 представлены значения  $K_{эфф}$  при 25° и 88° в зависимости от концентрации КОН.

Таблица I.

Константы скорости гидролиза глицинамида в водных растворах КОН при различных температурах.

КОН вес%	T°	$K_{эфф}$ (мин <sup>-1</sup> )	КОН вес%	T°	$K_{эфф}$ (мин <sup>-1</sup> )
0,1	88,0	$2,05 \cdot 10^{-2}$	15,0	25,0	$1,56 \cdot 10^{-1}$
0,25	88,0	$5,36 \cdot 10^{-2}$	20,2	50,0	1,64
0,55	88,0	$1,21 \cdot 10^{-1}$		40,0	$7,70 \cdot 10^{-1}$
3,06	88,0	$6,9 \cdot 10^{-1}$		25,0	$2,56 \cdot 10^{-1}$
	78,5	$4,6 \cdot 10^{-1}$	30,1	25,0	$5,18 \cdot 10^{-1}$
	69,0	$2,48 \cdot 10^{-1}$	37,2	25,0	$7,50 \cdot 10^{-1}$
	50,0	$7,70 \cdot 10^{-2}$	38,1	25,0	$7,60 \cdot 10^{-1}$
	40,0	$4,09 \cdot 10^{-2}$	43,0	25,0	$6,10 \cdot 10^{-1}$
5,06	25,0	$3,87 \cdot 10^{-2}$	48,0	25,0	$4,84 \cdot 10^{-1}$
7,04	25,0	$5,07 \cdot 10^{-2}$	50,0	40,0	1,26
	40,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$		25,0	$4,03 \cdot 10^{-1}$
	25,0	$5,07 \cdot 10^{-2}$		15,0	$1,58 \cdot 10^{-1}$
10,00	50,0	$5,00 \cdot 10^{-1}$			
	40,0	$2,64 \cdot 10^{-1}$			
	25,0	$8,00 \cdot 10^{-2}$			

Константы скорости гидролиза лейцинамида в водных растворах КОН при различных температурах.

КОН вес%	T°	K <sub>эфф</sub> мин <sup>-1</sup>	КОН вес%	T°	K <sub>эфф</sub> мин <sup>-1</sup>
0,25	88,0	5,01.10 <sup>-3</sup>			
0,50	88,0	1,1.10 <sup>-2</sup>	10,0	69,0	1,70.10 <sup>-1</sup>
	78,5	6,90.10 <sup>-3</sup>		59,5	7,76.10 <sup>-2</sup>
1,01	88,0	2,82.10 <sup>-2</sup>		50,0	3,98.10 <sup>-2</sup>
	78,5	1,62.10 <sup>-2</sup>		40,0	2,69.10 <sup>-2</sup>
	69,0	8,70.10 <sup>-3</sup>		25,0	1,10.10 <sup>-2</sup>
	59,5	5,13.10 <sup>-3</sup>	14,3	50,0	8,30.10 <sup>-2</sup>
5,01	88,0	1,26.10 <sup>-1</sup>		40,0	5,00.10 <sup>-2</sup>
	78,5	8,70.10 <sup>-2</sup>		25,0	2,00.10 <sup>-2</sup>
	69,0	5,00.10 <sup>-2</sup>	20,2	50,0	2,40.10 <sup>-1</sup>
	59,5	2,76.10 <sup>-2</sup>		40,0	1,26.10 <sup>-1</sup>
	50,0	1,58.10 <sup>-2</sup>		25,0	4,46.10 <sup>-2</sup>
	40,0	1,02.10 <sup>-2</sup>	28,3	40,0	2,22.10 <sup>-1</sup>
				25,0	1,02.10 <sup>-1</sup>

Таблица 3.

Константы скорости гидролиза *N*-ацетилглицина в водных растворах КОН при различных температурах.

КОН вес%	T°	K <sub>эфф</sub> [мин <sup>-1</sup> ]	КОН вес%	T°	K <sub>эфф</sub> мин <sup>-1</sup>
0,23	88,0	4,25.10 <sup>-4</sup>	20,0	88,0	1,45.10 <sup>-1</sup>
0,50	88,0	9,90.10 <sup>-4</sup>		78,5	9,34.10 <sup>-2</sup>
1,00	88,0	1,90.10 <sup>-3</sup>		69,0	4,46.10 <sup>-2</sup>
2,39	88,0	4,90.10 <sup>-3</sup>	30,7	69,0	1,48.10 <sup>-1</sup>
5,39	88,0	1,41.10 <sup>-2</sup>		59,5	7,41.10 <sup>-2</sup>
	78,5	8,32.10 <sup>-3</sup>		50,0	3,89.10 <sup>-2</sup>
	69,0	5,10.10 <sup>-3</sup>	34,8	59,5	1,05.10 <sup>-1</sup>

1,07	88,0	$3,55 \cdot 10^{-2}$	41,8	50,0	$5,25 \cdot 10^{-2}$
	78,5	$2,00 \cdot 10^{-2}$		40,0	$2,34 \cdot 10^{-2}$
	69,0	$1,75 \cdot 10^{-2}$		50,0	$9,78 \cdot 10^{-2}$
	59,5	$6,61 \cdot 10^{-3}$		40,0	$4,67 \cdot 10^{-2}$
				25,0	$1,12 \cdot 10^{-2}$

Таблица 4.

## Глициламид

кон вес%	$\lg K_{\text{эфф}}^{25^{\circ}}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88^{\circ}}$	-В <sub>0</sub>	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{K_{\text{эфф}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
0,10		-1,66	-2,0		0,34	
0,25		-1,28	-1,58		0,30	
0,55		-0,92	-1,14		0,24	
3,06		-0,16	-0,40		0,24	
3,06	-1,79		-0,40		-1,39	14,0
5,06	-1,41		-0,13	-0,01	-1,30	
7,04	-1,30		0,02	-0,02	-1,30	14,0
10,0	-1,10		0,24	-0,03	-1,30	14,0
15,0	-0,81		0,50	-0,05	-1,30	
20,2	-0,59		0,83	-0,09	-1,33	14,0
30,1	-0,29		1,40	-0,19	-1,54	
38,1	-0,12		1,95	-0,34	-1,73	
43,0	-0,21		2,28	-0,46	-2,03	
48,0	-0,32		2,61	-0,70	-2,25	
50,0	-0,50		2,80	-0,90	-2,40	16,5

Таблица 5.

## L- Лейцинамид

кон вес%	$\lg K_{\text{эфф}}^{25^{\circ}}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88^{\circ}}$	-В <sub>0</sub>	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{K_{\text{эфф}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
0,25		-2,30	1,68		0,62	
0,50		-1,96	-1,32		0,64	13,0

0,50	-3,55	-1,32		-2,23	13,0
1,01	-3,19	-0,96		-2,23	13,0
5,01	-2,49	-0,27	-0,01	-2,21	13,0
10,00	-2,01	0,25	-0,02	-2,24	13,0
14,30	-1,73	0,49	-0,05	-2,17	13,0
20,20	-1,40	0,90	-0,09	-2,21	13,0
28,30	-1,05	1,31	-0,16	-2,20	13,0

Таблица 6.

*N* - ацетилглицин.

кон в %	$\lg K_{\text{эфф}}^{25^\circ}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88^\circ}$	$-B_0$	$\lg a_{H_2O}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{H_2O}$	$\frac{E_{\text{ккал}}}{\text{моль}}$
0,23		-3,37	-1,47		-1,87	
0,50		-3,01	-1,15		-1,86	
1,00		-2,72	-0,82		-1,90	
2,39		-2,31	-0,50		-1,87	
5,39		-1,89	-0,11	-0,01	-1,77	
5,39	-3,57		-0,11	-0,01	-3,47	13,5
10,70	-3,21		0,27	-0,02	-3,47	13,5
20,00	-2,73		0,82	-0,09	-3,46	15,0
30,70	-2,29		1,45	-0,20	-3,54	15,5
34,80	-2,18		1,72	-0,42	-3,73	16,0
41,80	-1,95		2,20	-0,87	-3,63	17,0

### Обсуждение результатов.

Как и прежде (I) мы приняли, что изученные вещества в щелочной среде ионизуются путем присоединения иона гидроксила к карбонильной группе реагента и лимитирующей стадией является взаимодействие ионизованной формы с молекулой воды. Как видно из таблиц 4,5,6 экспериментальные данные для гидролиза глицинамида хорошо укладываются в уравнение (I)



$$K_{\text{эфф}} = \frac{K_{\text{ист}}}{K_p} a_{\text{H}_2\text{O}} v_0 \quad (1)$$

от 0,1 % КОН до 20,2 % , для L-лейцинамида для всех изученных концентраций КОН и для N-ацетилглицина от 0,23 % до 20 % КОН. В более концентрированных растворах КОН заметной становится ионизация реагентов и экспериментальные данные описываются уравнением

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{эфф}}} = \frac{1}{K_{\text{ист}}} + \frac{K_p}{K_{\text{ист}}} \frac{1}{v_0} \quad (2)$$

Из графика построенного в координатах  $\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{эфф}}} - \frac{1}{v_0}$  вычислены значения истинной константы скорости превращения ионизованной формы и константы равновесия ее образования для N-ацетилглицина (рис.1) и глицинамида (рис.2). Для N-ацетилглицина  $K_{\text{ист}} = 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  и  $K_p = 97,0$  и для глицинамида  $K_{\text{ист}} = 2,0 \text{ мин}^{-1}$ ,  $K_p = 36$ . Начиная с 43 % КОН глицинамид практически весь находится в ионизованной форме и экспериментальные данные для таких концентрированных растворов КОН описываются уравнением

$$K_{\text{эфф}} = K_{\text{ист}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$$

Таким образом, в результате изучения кинетики гидролиза глициламида, лейцинамида и N-ацетилглицина было показано, что ни аминная, ни карбоксильная группа в отдельности не вызывают аномального поведения кинетики гидролиза этих веществ. И, следовательно, за упомянутый эффект ответственны сразу две группы: аминная и карбоксильная. При исследовании гидратации аминокислот и пептидов мы также пришли к выводу, что за гидратацию этих соединений ответственны обе группы (3). Это подтверждает правильность нашего предположения, что аномальное поведение кинетики гидролиза глицил-глицина, вероятно, связано с изменением специфической гидратации при увеличении концентрации КОН.

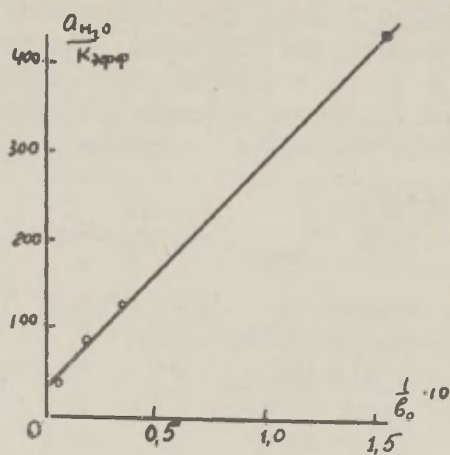


Рис. I

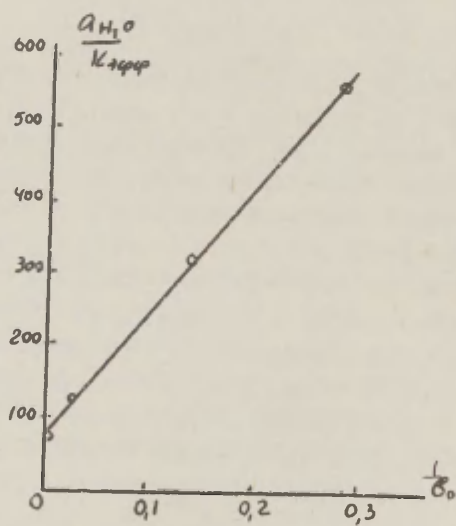


Рис. 2

## Выводы.

1. Исследована кинетика щелочного гидролиза глициламида,  $\angle$  - лейцинамида и  $\sim$  - ацетилглицина.
2. Показано, что эти вещества гидролизуются по такому же механизму, как и амиды [2].
3. Определены константы ионизации и истинные константы скорости для глицинамида ( $K_p = 27,4$ ,  $K_{ист} = 1,67 \text{ мин}^{-1}$ ) и  $\sim$  - ацетилглицина ( $K_p = 97,0$ ,  $K_{ист} = 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ).

## Литература.

1. И.Г.Орлов, Ю.В.Моисеев, М.И.Винник, У.И.Хургин, настоящий сборник, 2 вып.4, 180 (1965).
2. Ю.В.Моисеев, Э.Я.Бахрах, М.И.Винник, Ж.Ф.Х., 37, 784 (1963).
3. И.Г.Орлов, В.С.Маркин, Ю.В.Моисеев, У.И.Хургин, М.И.Винник, Ж. структ.химии, в печати

Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alkali  
III. Hydrolysis of Glycineamide, Leucynamide, and  
N-acetylglycine in Aqueous Solutions of KOH

I.G.Orlov, Y.V.Moiseyev, M.I.Vinnik  
Institute of Chemical Physics of the U.S.S.R.Academy  
of Sciences, Moscow

Received November 19, 1965

S u m m a r y

The kinetics of alkaline hydrolysis of glycineamide, dl-leueynamide, and N-acetylglycine was studied spectrophotometrically. Hydrolysis is shown to proceed by the same mechanism as for aliphatic amides and lactams. The equilibrium constant for glycineamide was found to be  $k_p = 27.4$  and the true rate constant  $k_{tr} = 1.67 \text{ min}^{-1}$ . Those for N-acetylglycine were  $k_p = 97.0$ ,  $k_{tr} = 3.58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , respectively. We have come to the conclusion that the lower rate constant for glycine-glycine observed in diluted KOH solutions is due to the simultaneous presence of the amine and carboxyl groups in the molecule. There is no such effect when only one of the groups is present.

## КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ПЕПТИДОВ В ЩЕЛОЧАХ

### IV ГИДРОЛИЗ ГЛИЦИЛ-*DL* -ЛЕЙЦИНА И ГЛИЦИЛ-*DL* -ВАЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН

И.Г.Орлов, Ю.В.Моисеев, М.И.Винник

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 19 ноября 1965 г.

В предыдущих работах [1,2] было показано, что аномальное изменение константы скорости гидролиза глицил-глицина в слабых растворах КОН связано с одновременным присутствием в молекуле аминной и карбоксильной групп и, вероятно, связано с существованием гидратов глицил-глицина <sup>х)</sup> и их перестройкой в крепких растворах КОН.

Мы приняли, что в разбавленных растворах КОН молекула глицил-глицина находится в виде такого циклического гидрата, а с увеличением концентрации щелочи происходит разрыв внутримолекулярной связи и молекула переходит в развёрнутую форму <sup>хх)</sup>. Очевидно, для дипептидов, имеющих волизи карбоксильной группы объемные радикалы, как это имеет место у глицил-*DL* -лейцина и глицил-*DL* -валина должны возникать существенные стерические препятствия при образовании циклического гидрата, или свернутой формы, как мы ее в дальнейшем будем называть. Следовательно, для таких дипептидов не должно наблюдаться аномальное изменение

---

х) По ИК-спектрам было показано, что эти гидраты представляют собой циклические образования, в которых молекула воды через водородные связи связана с аминной и карбоксильной группами [3] .

хх) В настоящей работе мы не касаемся причин, вызывающих разрыв внутримолекулярной водородной связи при увеличении концентрации щелочи, Этому вопросу будет посвящена одна из последующих работ.

ние константы скорости в разбавленных растворах КОН. Исходя из этого, представляло интерес исследовать механизм щелочного гидролиза глицил-*DL*-лейцина и глицил-*DL*-валина.

Таблица I.

Константы скорости гидролиза глицил-*DL*-лейцина в водных растворах КОН при различных температурах

КОН вес %	°C	К /мин <sup>-1</sup> /	КОН вес %	°C	К /мин <sup>-1</sup> /
0,23	88,0	$2,41 \cdot 10^{-4}$	35,4	18,5	$1,25 \cdot 10^{-1}$
0,50	88,0	$5,20 \cdot 10^{-4}$		69,0	$8,10 \cdot 10^{-2}$
1,00	88,0	$1,10 \cdot 10^{-3}$		59,5	$4,27 \cdot 10^{-2}$
9,95	88,0	$1,11 \cdot 10^{-2}$		50,0	$2,41 \cdot 10^{-2}$
	78,5	$6,63 \cdot 10^{-3}$		40,0	$1,50 \cdot 10^{-2}$
	69,0	$3,78 \cdot 10^{-3}$	39,6	78,5	$2,07 \cdot 10^{-1}$
20,4	88,0	$4,52 \cdot 10^{-2}$		69,0	$9,76 \cdot 10^{-2}$
	78,5	$2,53 \cdot 10^{-2}$		59,5	$5,87 \cdot 10^{-2}$
	69,0	$1,42 \cdot 10^{-2}$		50,0	$3,80 \cdot 10^{-2}$
	59,5	$8,83 \cdot 10^{-3}$		40,0	$1,75 \cdot 10^{-2}$
	50	$4,35 \cdot 10^{-3}$	46,1	59,5	$9,28 \cdot 10^{-2}$
26,1	88,0	$7,83 \cdot 10^{-1}$		25,0	$1,00 \cdot 10^{-2}$
	78,5	$4,58 \cdot 10^{-2}$	49,7	69,0	$2,32 \cdot 10^{-1}$
	69,0	$3,11 \cdot 10^{-2}$		59,5	$1,52 \cdot 10^{-1}$
	59,5	$1,50 \cdot 10^{-2}$		50,0	$1,06 \cdot 10^{-1}$
	50,0	$8,55 \cdot 10^{-3}$		40,0	$4,50 \cdot 10^{-2}$
	40,0	$6,13 \cdot 10^{-3}$			

Как и в /I/ кинетика изучалась спектрофотметрически при  $\lambda = 230 \div 240 \text{ мμ}$ .

В работе использовались дважды перекристаллизованные препараты фирмы "Реанал".



Таблица 2.

Константы скорости гидролиза глицил-*DL*-валина  
в водных растворах КОН при различных температу-  
рах

КОН вес %	°C	$K_{\text{эфф}} \text{ мин}^{-1}$	КОН вес %	°C	$K_{\text{эфф}} \text{ мин}^{-1}$
0,23	88	$1,53 \cdot 10^{-4}$	35,1	50	$1,78 \cdot 10^{-2}$
1,00	88	$9,2 \cdot 10^{-4}$		40	$8,9 \cdot 10^{-3}$
5,25	88	$4,14 \cdot 10^{-3}$		25	$3,02 \cdot 10^{-3}$
14,5	88	$1,55 \cdot 10^{-2}$	42,2	50	$3,31 \cdot 10^{-2}$
	78,5	$1,05 \cdot 10^{-2}$		40	$1,55 \cdot 10^{-2}$
	69,0	$5,14 \cdot 10^{-3}$		25	$5,62 \cdot 10^{-3}$
	59	$3,02 \cdot 10^{-3}$	45,3	50	$4,47 \cdot 10^{-2}$
25,0	88	$7,1 \cdot 10^{-2}$		40	$1,86 \cdot 10^{-2}$
	78,5	$3,55 \cdot 10^{-2}$		25	$6,75 \cdot 10^{-3}$
	69,0	$2,57 \cdot 10^{-2}$			
	59,5	$1,29 \cdot 10^{-2}$			

В таблице 1 и 2 представлены значения эффективных констант скорости гидролиза глицил- *DL* -лейцина и глицил- *DL* -валина в зависимости от температуры и концентрации КОН.

Эти данные хорошо описываются уравнением Аррениуса с эффективной энергией активации 14 ккал/моль.

Таблица 3.

Глицин- DL -лейцин

кон вес %	$\lg K_{\text{эфф}}^{25}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88}$	-В <sub>0</sub>	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{K_{\text{эфф}}}{a_{\text{и.в.}}}$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
0,23		-3,61	-1,50		-2,11	
0,50		-3,28	-1,15		-2,13	
1,00		-2,96	-0,82		-2,14	
9,95		-1,95	0,25	-0,02	-2,18	14
9,95	-3,67		0,25	-0,02	-3,90	14
20,3	-3,10		0,82	-0,08	-3,84	14
26,1	-2,83		1,19	-0,13	-3,89	14
35,4	-2,40		1,75	-0,27	-3,88	14
39,6	-2,20		2,05	-0,37	-3,88	14
46,1	-2,00		2,50	-0,59	-3,91	14
49,7	-1,82		2,75	-0,85	-3,72	14

Таблица 4.

Глицил- DL -валин

кон вес %	$\lg K_{\text{эфф}}^{25}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88}$	-В <sub>0</sub>	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{K_{\text{эфф}}}{a_{\text{и.в.}}}$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
0,23		-3,91	-1,50		-2,31	
1,00		-3,04	-0,80		-2,27	
5,25		-2,38	-0,13	-0,01	-2,24	
14,5		-1,75	-0,50	-0,05	-2,20	
14,5	-3,55		+0,50	-0,05	-4,00	14,0
25,0	-2,99		1,11	-0,12	-4,00	14,0
35,1	-2,56		1,73	-0,27	-4,01	14,0
42,2	-2,28		2,22	-0,44	-4,06	15,0
45,3	-2,16		2,45	-0,55	-4,06	15,0

В таблице 3 и 4 даны значения  $\lg K_{эфф}$  при 25° и для слабых растворов КОН при 88°.

Как видно из таблиц, эти данные хорошо описываются уравнением:

$$\lg K_{эфф} - B_0 = const \quad (I)$$

При 25° для глицил-*DL*-лейцина  $const = -3,88$ , а для глицил-*DL*-валина эта величина равна 4,0, как в разбавленных, так и в крепких растворах щелочи.

Следовательно, как глицил-*DL*-лейцин, так и глицил-*DL*-валин в крепких растворах КОН ионизируются лишь в незначительной степени.

В слабых растворах КОН отсутствует отклонение от уравнения (I), что находится в полном согласии со сделанным выше предположением о том, что стерические затруднения при наличии объемных заместителей вблизи карбоксильной группы препятствуют образованию свернутых форм у дипептидов.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика гидролиза глицил-*DL*-лейцина и глицил-*DL*-валина в водных растворах от 0,23 до 49,6% КОН. при различных температурах.

2. Глицил-*DL*-лейцин и глицил-*DL*-валин ионизируются в указанном интервале щелочи лишь в малой степени. Константы скорости их гидролиза описываются уравнением:

$$\lg K_{эфф} - B_0 = const$$

3. Соблюдение упомянутого уравнения в разбавленных растворах щелочи (меньше 5% по весу) объясняется наличием стерических препятствий при образовании свернутых форм указанных дипептидов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И.Г.Орлов, Ю.В. Моисеев, М.И.Винник, У.И.Хургин, настоящий сборник, 2, 4, 180(1965).
2. И.Г.Орлов, Ю.В. Моисеев, М.И. Винник, настоящий сборник, 2, 4, 202 (1965).
3. И.Г.Орлов, В.С. Маркин, Ю.В.Моисеев, М.И.Винник, У.И. Хургин, (в печати).

Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alkali  
IV. Hydrolysis of Glycyl-DL-leucine and Glycyl-DL-valine  
in Aqueous KOH Solutions

I.G.Orlov, I.V.Moiseyev, M.I.Vinnik  
Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences  
of the U.S.S.R.

Received November 19, 1965

S u m m a r y

The kinetics of glycyl-DL-leucine and glycyl-DL-valine hydrolysis at 25 to 88°C is studied in the range of KOH concentrations from 0.23 to 49.7 per cent. The rate constant as a function of KOH concentration is described by eq.(1). At 25°C  $\text{const} = -3.88$  for glycyl-DL-leucine and  $-0.4$  for glycyl-DL-valine. The same equation is valid for weak KOH solutions, due to branched substitutes present in peptide molecules close to the carboxyl group. These substitutes provide a steric hindrance to the formation of a cyclic form of the dipeptide. The latter seems to be the case for glycyl-glycine in weak alkaline solutions [1].

# КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ПЕПТИДОВ В ЩЕЛОЧАХ

## ГИДРОЛИЗ ГЛИЦИЛ- $DL$ - $\alpha$ -АЛАНИНА И ГЛИЦИЛ- $\beta$ -АЛАНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН

И.Г.Орлов, Д.В.Моисеев, М.И.Вяжик

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 19 ноября 1965г.

В предыдущих работах [1,2] было показано, что аномальное изменение константы скорости гидролиза в разбавленных растворах КОН наблюдается у глицил-глицина и отсутствует у глицил- $DL$ -лейцина и глицил- $DL$ -валина, имеющих стерические препятствия при образовании свернутой формы (внутримолекулярной водородной связи между аминной и карбоксильной группами через молекулу воды). В связи с этим интересно было исследовать кинетику гидролиза таких дипептидов, у которых подобно глицил-глицину отсутствуют стерические препятствия при образовании свернутой формы, и, следовательно, должно наблюдаться в разбавленных растворах КОН отклонение от уравнения:

$$\lg K_{эфф} - B_0 = const$$

В качестве таких объектов исследования были выбраны глицил- $DL$ - $\alpha$ -аланин и глицил- $\beta$ -аланин.

Кинетика гидролиза исследовалась по описанной ранее методике [1]. В работе использовались дважды перекристаллизованные препараты фирмы "Реанал". Концентрация реагентов в слабых растворах КОН составляла  $(1,5-2,0) \cdot 10^{-3}$  моль/литр. и в крепких растворах не превышала  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/литр, и их влиянием на свойства среды можно пренебречь.

Реакция необратима, константа скорости первого порядка и сохраняет постоянство вплоть до полного превращения вещества.



Таблица I.

Константы скорости гидролиза глицил-DL- $\alpha$ -  
аланина в водных растворах КОН при различных  
температурах

КОН вес %	$t^{\circ}$	К <sub>эфф</sub> /мин <sup>-1</sup> /	КОН вес %	$t^{\circ}$	К <sub>эфф</sub> /мин <sup>-1</sup> /
0,23	88,0	$4,15 \cdot 10^{-4}$	34,0	59,5	$1,83 \cdot 10^{-1}$
0,50	88,0	$9,76 \cdot 10^{-4}$		50,0	$9,55 \cdot 10^{-2}$
1,01	88,0	$3,34 \cdot 10^{-3}$		40,0	$4,34 \cdot 10^{-2}$
2,97	88,0	$9,08 \cdot 10^{-3}$		25,0	$1,46 \cdot 10^{-2}$
5,30	88,0	$1,77 \cdot 10^{-2}$	37,3	59,5	$2,40 \cdot 10^{-1}$
	78,5	$9,90 \cdot 10^{-3}$		50,0	$1,16 \cdot 10^{-1}$
	69,0	$5,80 \cdot 10^{-3}$		40,0	$6,32 \cdot 10^{-2}$
10,0	88,0	$4,18 \cdot 10^{-2}$		25,0	$1,74 \cdot 10^{-2}$
	78,5	$2,73 \cdot 10^{-2}$	40,1	59,5	$3,12 \cdot 10^{-1}$
	69,0	$1,58 \cdot 10^{-2}$		50,0	$1,62 \cdot 10^{-1}$
	59,5	$8,75 \cdot 10^{-3}$		40,0	$7,95 \cdot 10^{-2}$
	50,0	$5,62 \cdot 10^{-3}$		25,0	$2,13 \cdot 10^{-2}$
	40,0	$2,50 \cdot 10^{-3}$	44,2	50,0	$2,28 \cdot 10^{-1}$
20,3	88,0	$1,72 \cdot 10^{-1}$		40,0	$1,13 \cdot 10^{-1}$
	78,5	$1,03 \cdot 10^{-1}$		25,0	$3,03 \cdot 10^{-2}$
	69,0	$6,43 \cdot 10^{-2}$	46,1	59,5	$4,71 \cdot 10^{-1}$
	59,5	$3,82 \cdot 10^{-2}$		50,0	$2,55 \cdot 10^{-1}$
	50,0	$2,30 \cdot 10^{-2}$		40,0	$1,16 \cdot 10^{-1}$
	40,0	$1,07 \cdot 10^{-2}$		25,0	$3,64 \cdot 10^{-2}$
31,2	78,5	$3,70 \cdot 10^{-1}$	49,6	59,5	$5,45 \cdot 10^{-1}$
	69,0	$2,19 \cdot 10^{-1}$		50,0	$2,83 \cdot 10^{-1}$
	59,5	$1,26 \cdot 10^{-1}$		40,0	$1,26 \cdot 10^{-1}$
				25,0	$3,76 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2.

Константы скорости гидролиза глицил-  $\beta$  -аланина в водных растворах КОН при различных температурах

КОН вес %	$t^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{эфф}} / \text{мин}^{-1} /$	КОН вес %	$t^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{эфф}} / \text{мин}^{-1} /$
0,10	88	$6,72 \cdot 10^{-4}$	26,0	59,5	$3,31 \cdot 10^{-1}$
0,23	88	$1,99 \cdot 10^{-3}$		50	$1,45 \cdot 10^{-1}$
0,50	88	$5,13 \cdot 10^{-3}$		40	$7,35 \cdot 10^{-2}$
3,00	88	$3,31 \cdot 10^{-2}$		25	$2,53 \cdot 10^{-2}$
5,65	88	$8,17 \cdot 10^{-2}$		50	$2,07 \cdot 10^{-1}$
	78,5	$5,58 \cdot 10^{-2}$		40	$1,04 \cdot 10^{-1}$
	69	$2,88 \cdot 10^{-2}$		25	$3,45 \cdot 10^{-2}$
	50	$8,50 \cdot 10^{-3}$	36,9	50	$3,19 \cdot 10^{-1}$
9,50	88	$1,66 \cdot 10^{-1}$		40	$1,93 \cdot 10^{-1}$
	78,5	$1,08 \cdot 10^{-1}$		25	$5,86 \cdot 10^{-2}$
	59,5	$4,14 \cdot 10^{-2}$	38,9	50	$5,12 \cdot 10^{-1}$
	50	$2,18 \cdot 10^{-2}$		40	$2,76 \cdot 10^{-1}$
15,4	88	$3,98 \cdot 10^{-1}$		25	$8,85 \cdot 10^{-2}$
	59,5	$8,52 \cdot 10^{-2}$	43,0	50	$6,85 \cdot 10^{-1}$
	40	$2,25 \cdot 10^{-2}$		40	$3,34 \cdot 10^{-1}$
	25	$7,96 \cdot 10^{-3}$		25	$9,66 \cdot 10^{-2}$
20,5	59,5	$1,65 \cdot 10^{-1}$	47,9	50	$7,75 \cdot 10^{-1}$
	50	$8,23 \cdot 10^{-2}$		40	$3,74 \cdot 10^{-1}$
	40	$4,14 \cdot 10^{-2}$		25	$1,06 \cdot 10^{-1}$
	25	$1,21 \cdot 10^{-2}$			

В таблице 1 и 2 приведены значения констант скорости гидролиза  $K_{\text{эфф}}$  при различных температурах и концентрациях КОН.

Эти данные хорошо описываются уравнение Аррениуса с эффективной энергией активации указанной в таблицах 3 и 4. Там же даны значения  $\lg K_{\text{эфф}}$  при 25° и для слабых растворов КОН при 88°.

Таблица 3.

Глицил-DL- $\alpha$ -аланин

КОН вес %	$\lg K_{\text{эфф}}^{25^\circ}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88^\circ}$	-В <sub>0</sub>	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{K_{\text{эфф}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	E $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
0,23		-3,38	-1,47		-1,91	
0,50		-3,01	-1,15		-1,86	
1,01		-2,48	-0,87		-1,61	
2,97		-2,03	-0,40		-1,63	
5,30		-1,75	-0,11		-1,64	
5,30	-3,35		-0,11		-3,24	12,8
10,0	-2,97		0,25	0,02	-3,22	12,8
20,3	-2,38		0,84	-0,08	-3,14	13,0
31,2	-1,93		1,50	-0,20	-3,23	13,7
34,0	-1,83		1,66	-0,25	-3,24	14,3
37,3	-1,76		1,89	-0,32	-3,32	15,0
40,2	-1,66		2,10	-0,38	-3,38	15,5
44,2	-1,52		2,37	-0,51	-3,38	16,3
46,1	-1,46		2,50	-0,58	-3,38	15,7
49,6	-1,42		2,75	-0,85	-3,32	15,7

Таблица 4.

Глицил-  $\beta$  -аланин

КОН вес %	$\lg K_{\text{эфф}}^{25^\circ}$	$\lg K_{\text{эфф}}^{88^\circ}$	$-B_0$	$\lg a_{H_2O}$	$\lg \frac{K_{\text{эфф}}}{a_{H_2O} \cdot B_0}$	ккал моль
0,10		-3,10	-1,80		-1,30	
0,23		-2,70	-1,47		-1,23	
0,50		-2,29	-1,15		-1,14	
1,0		-1,9	-0,85		-1,05	
3,00		-1,48	-0,40		-1,08	
5,65		-1,11	-0,09	-0,01	-1,02	
5,65	-2,79		-0,09	-0,01	-2,69	13,5
9,50	-2,43		0,21	-0,02	-2,62	13,5
14,5	-2,09		0,55	-0,05	-2,59	14,0
20,5	-1,83		0,85	-0,09	-2,59	14,5
26,0	-1,58		1,18	-0,13	-2,63	14,5
30,0	-1,45		1,41	-0,20	-2,66	14,5
38,9	-1,06		2,00	-0,35	-2,71	14,5
43,0	-1,01		2,28	-0,47	-2,82	15,0
47,9	-0,97		2,63	-0,70	-2,90	15,5

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные для растворов щелочи, содержащих более 1% КОН, хорошо описываются предложенным прежде уравнением [1]

$$\lg K_{\text{эфф}} - B_0 = \text{const} \quad (1)$$

которое выведено исходя из предположения, что реагент находится практически полностью в неионизованной форме. В более крепких растворах КОН ионизация реагента становится значительной и экспериментальные данные описываются уравнением:

$$\frac{a_{H_2O}}{K_{\text{эфф}}} = \frac{1}{K_{\text{ист}}} + \frac{K_a}{K_{\text{ист}}} \frac{1}{B_0} \quad (2)$$

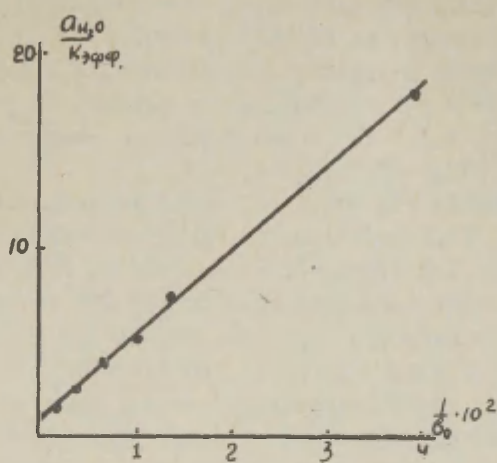


Рис. 1

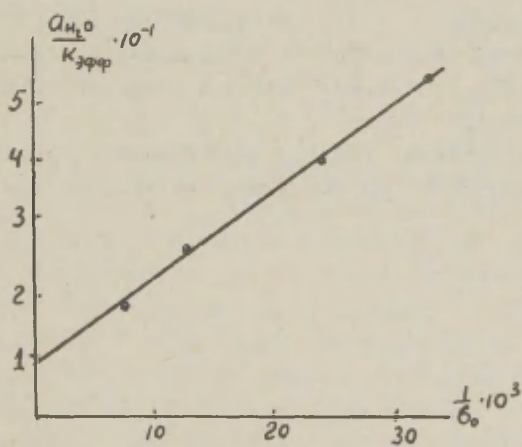


Рис. 2

Путем графического решения этого уравнения (см.рис.1) для глицил- $DL-\alpha$ -аланина и для глицил- $\beta$ -аланина (см.рис.2), получены значения истинных констант превращения и констант равновесия для ионизованной формы реагента.

При  $25^{\circ}C$  для глицил- $DL-\alpha$ -аланина  $K_{ист} = 1,20 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$  и  $K_p = 1,8 \cdot 10^2$  и для глицил- $\beta$ -аланина  $K_{ист} = 0,4 \text{ мин}^{-1}$  и  $K_p = 2,1 \cdot 10^2$ .

Уравнение (2) описывает экспериментальные данные для глицил- $\beta$ -аланина вплоть до самых концентрированных растворов и для глицил- $DL-\alpha$ -аланина только до 40,2% КОН. При более высоких концентрациях КОН наблюдается завышенные константы скорости по сравнению со значениями, полученными из этого уравнения. Если принять, что это связано с появлением двухзарядных ионов, также обладающих реакционной способностью, то общее уравнение гидролиза дипептидов в водных растворах едкого кали может быть приведено к следующему виду:

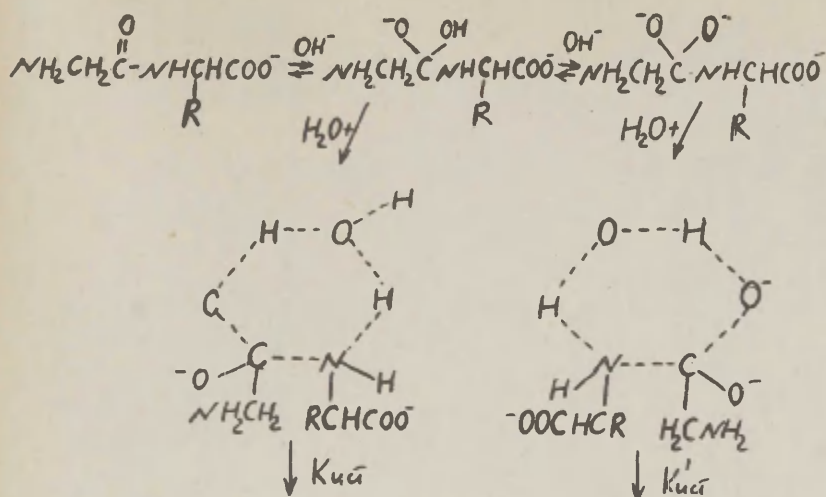
(3)

$$-K_p \frac{a_{H_2O}}{b_0} \left( -\frac{1}{b_0} + \frac{K_{ист}}{K_p} \frac{a_{H_2O}}{K_{эфф}} \right) + \frac{a_{H_2O}}{b_0} = -\frac{1}{K_p'} + \frac{K_{ист}}{K_p'} \frac{a_{H_2O}}{K_{эфф}}$$

Из графика вычислены для  $T = 25^{\circ}C$  значения истинной константы скорости превращения дваждыионизованной формы  $K_{ист}^I = 5,8 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$  и константы равновесия ее образования  $K_p^I = 6,3 \cdot 10^3$ .

Таким образом, гидролиз дипептидов в крепких растворах КОН происходит по следующему механизму:





Продукты реакции

Для подтверждения механизма гидролиза пептидов были исследованы УФ-спектры в щелочи. До 40% KOH как в случае глицил  $\beta$ -аланина, так и в случае глицил-DL- $\alpha$ -аланина наблюдается значительное смещение максимума поглощения в сторону более длинных волн, что затрудняет интерпретацию спектра. В более концентрированных растворах максимум практически не смещается, причем для глицил- $\beta$ -аланина коэффициент поглощения не изменяется с концентрацией щелочи, а для глицил-DL- $\alpha$ -аланина возрастает с увеличением концентрации щелочи (табл.5).

Таблица 5.

Изменение коэффициента поглощения ( $\epsilon$ )  
 глицил-DL- $\alpha$ -аланина с концентрацией  
 щелочи

вес% КОН	38	41	42	43	45	47.4	49	50	52.	53.7
$\epsilon_{232} \frac{M}{\text{литр}} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}$	8.1	8.6	9.1	10.4	11.8	15.8	19.1	20.9	27.4	33.2

Это находится в соответствии с выше приведенными данными, согласно которым в случае глицил- $\beta$ -аланина двухзарядные ионы не образуются, а в случае глицил-DL- $\alpha$ -аланина двухзарядные ионы образуются в больших концентрациях. Для вычисления константы равновесия  $K_p$  из спектральных данных мы воспользовались уравнением:

$$-\epsilon = K_p' \frac{a_{H_2O}}{\epsilon_0} (\epsilon - \epsilon_{OH^-}) - \epsilon_{OO^-} \quad (4)$$

По уравнению (4) графически в координатах  $\epsilon$   $\frac{a_{H_2O}}{\epsilon_0} (\epsilon - \epsilon_{OH^-})$  вычислено значение  $K_p = 5,3 \cdot 10^3$ , которое совпадает с величиной, полученной из кинетических данных. В слабых растворах КОН, начиная с 0,5% КОН и ниже, экспериментальные данные в случае глицил-DL- $\alpha$ -аланина и глицил- $\beta$ -аланина не описываются уравнением (I). Для таких растворов щелочи константа скорости падает быстрее, чем следует из уравнения (I).

Это объясняется тем, что у этих веществ нет стерических препятствий для образования прочных циклических гидратов. Начиная с 0,5% КОН оба исследованных дипептида по мере уменьшения концентрации гидроксил-ионов переходят в менее реакционноспособную свернутую форму. При исследовании кинетики гидролиза глицил-глицила переход от развернутой формы к свернутой происходил в области более концентрированных растворов от 5% до 0,5% КОН и начиная от 0,5% КОН восстанавливалась пропорциональность между падением  $K_{эфф}$  и уменьшением концентрации гидроксил-ионов.

Для глицил-DL- $\alpha$ -аланина и глицил- $\beta$ -аланина этот переход к свернутой форме происходит в области более разбавленных растворов. В этих растворах гидролиз протекает

чрезвычайно медленно, поэтому мы не имели возможности получить константы скорости для растворов с содержанием КОН меньше 0,1% (по весу)

#### ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика гидролиза глицил-DL- $\alpha$ -аланина и глицил- $\beta$ -аланина в водных растворах КОН, содержащих от 0,1 до 49,7% КОН, при разных температурах.

2. Определены константы ионизации и истинные константы скорости для однозарядных и двухзарядных (для глицил-DL- $\alpha$ -аланина) ионов,

3. Из УФ-спектров глицил-DL- $\alpha$ -аланина вычислена константа равновесия образования двухзарядных ионов, совпадающая со значением, полученным из кинетических данных.

4. Показано, что при отсутствии стерических препятствий со стороны радикала у карбоксильной группы, дипептиды с увеличением концентрации КОН переходят из менее реакционноспособной свернутой формы в более реакционноспособную развернутую форму.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И.Г.Орлов, Ю.В.Моисеев, М.И.Винник, У.И.Хургин, настоящий сборник, 2, 4, 180, (1965).
2. И.Г.Орлов, Ю.В.Моисеев, М.И.Винник, настоящий сборник, 2, 4, 211 (1965)

## Kinetics of Peptide Hydrolysis in Alkali

### V. Hydrolysis of Glycyl-DL- $\alpha$ -alanine and Glycyl- $\beta$ -alanine in Aqueous KOH Solutions

I.G.Orlov, Y.M.Moiseyev, M.I.Vinnik

Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences  
of the U.S.S.R.

Received November 19, 1965

#### S u m m a r y

The kinetics of glycyl-DL- $\alpha$ -alanine and glycyl- $\beta$ -alanine hydrolysis at 35° to 88°C was studied in the range of KOH concentrations from 0.1 to 49.7 per cent. For weak KOH solutions the rate constant was shown to be lower than that calculated from eq.(1). The conversion of dipeptides into a cyclic form in aqueous solutions containing less than 1 weight per cent of KOH seems to account for it, the same as in the case of glycyl-glycine.

The ionization constants and the true rate constants for conversion of the single-charged ions of glycyl-DL- $\alpha$ -alanine and glycyl- $\beta$ -alanine were found to be  $k_p = 180$ ,  $k_{tr} = 1.2 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  and  $k_p = 210$ ,  $k_{tr} = 0.4 \text{ min}^{-1}$ , respectively.

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЕ- НЫХ ЭФИРОВ В ВОДЕ. II. ВЛИЯНИЕ HCl НА СПОН- ТАННЫЙ ГИДРОЛИЗ $CCl_3COOC_2H_5$ И $CH_2BrCOOC_2H_5$ В ВОДЕ

И.В. Тахъви

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 30 ноября 1965 г.

В<sup>I</sup> нами были вычислены константы спонтанного и кислотного гидролизов  $CCl_3COOC_2H_5$  и  $CH_2BrCOOC_2H_5$  при температуре 60°C, исходя из формулы  $k_1 = k_0 + k_{HCl} \cdot C_{HCl}$ , где  $k_0$  - константа скорости спонтанного гидролиза,  $k_{HCl}$  - константа кислотного гидролиза,  $C_{HCl}$  - концентрация HCl.

В настоящей работе нами было изучено влияние хлористого лития на спонтанный гидролиз  $CCl_3COOC_2H_5$  и  $CH_2BrCOOC_2H_5$  при температуре 60°C. Полученные данные приведены в таблицах I, 2 и 3.

Было найдено, что хлористый литий также ускоряет реакцию спонтанного гидролиза как и хлористый водород.

Из этого факта можно сделать вывод, что в водных растворах HCl не действует как катализатор гидролиза  $CCl_3COOC_2H_5$  и  $CH_2BrCOOC_2H_5$ , а повышение скорости можно объяснить солевым эффектом.

Таким образом отпадает возможность кислотнокаталитического механизма гидролиза  $\Delta_{1k1}$  в водной среде для  $CCl_3COOC_2H_5$  и  $CH_2BrCOOC_2H_5$  предложенный нами в<sup>I</sup> и<sup>2</sup>.

Приписав для спонтанного гидролиза  $CCl_3COOC_2H_5$  и  $CH_2BrCOOC_2H_5$  механизм  $B_{AC}^{23}$ , влияние хлористого ли-

тия и  $\text{HCl}$  на спонтанный гидролиз этих эфиров вполне понятно (см.наприме<sup>4</sup>).

### Экспериментальная часть

Реактивы.  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  был приготовлен из  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  и абсолютного спирта. Т.кип.  $167,4-168,4^0/753$  мм рт.ст.;  $d_4^{20} = 1,3823$ ;  $n_D^{20} = 1,4505$ .

$\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  был приготовлен из  $\text{CBr}_3\text{COOH}$  и абсолютного спирта.  $d_4^{20} = 2,2268$ ;  $n_D^{20} = 1,5402$ ;  $M_R = 45,77$ .

Методика эксперимента. Мономолекулярные константы скорости спонтанного гидролиза были измерены как в работе<sup>I</sup> спектрофотометрически.

Концентрации  $\text{LiCl}$  были определены по методу Фольгарда.

Таблица I

Зависимость констант скорости спонтанного гидролиза от концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{LiCl}$  при температуре  $60^0\text{C}$

	Концентрация в моль/литр	Мономолекулярная кон- станта скорости (в сек <sup>-1</sup> )
$\text{HCl}$	0.0010	$1,19 \cdot 10^{-3}$ $1,22 \cdot 10^{-3}$
	0.0097	$1,31 \cdot 10^{-3}$ $1,39 \cdot 10^{-3}$ $1,42 \cdot 10^{-3}$ $1,43 \cdot 10^{-3}$
	0.0971	$2,05 \cdot 10^{-3}$ $1,88 \cdot 10^{-3}$
	0.1969	$1,86 \cdot 10^{-3}$ $1,82 \cdot 10^{-3}$
$\text{LiCl}$	0.0933	$1,86 \cdot 10^{-3}$ $1,65 \cdot 10^{-3}$
	0.9170	$2,80 \cdot 10^{-3}$ $2,84 \cdot 10^{-3}$ $2,25 \cdot 10^{-3}$



Таблица 2

Константы скорости спонтанного гидролиза  $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$   
при константной ионной силе при температуре  $60^\circ\text{C}$

В моль/литр	0	0.0917	0.3668	0.8253
$\text{LiCl}$ в моль/литр	0.9170	0.8253	0.5502	0.0917
Суммарная концентра- ция	0.9170	0.9170	0.9170	0.9170
Мономоле- кулярная константа скорости (в $\text{сек}^{-1}$ )	$2,25 \cdot 10^{-3}$ $2,80 \cdot 10^{-3}$ $2,84 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$ $2,28 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$ $2,27 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$ $2,42 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3

Зависимость констант скорости (в  $\text{сек}^{-1}$ ) спонтанного  
гидролиза  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  от концентрации  $\text{LiCl}$  при  
температуре  $60^\circ\text{C}$

Концентрация $\text{LiCl}$ в моль/литр				
0	0,1239	0,3099	0,6197	0,9441
$1,14 \cdot 10^{-3}$ вычислено в <sup>1</sup>	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$
	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$
		$1,66 \cdot 10^{-3}$		

## Л и т е р а т у р а

1. И.В.Тальвик, В.А.Палым, Реакционная способность органических соединений. Том II, вып. I, стр. IIО.
2. И.В.Тальвик, В.А.Палым. Там же. Том I, вып. I, стр. IО8.
3. W.P. Jencke, Joan Carriuolo. Journ. Am. Chem. Soc., 88, 1743 (1961).
4. E.K. Buranto, H.J. Cleve. Реакционная способность органических соединений. Том II, вып. I стр. I83.

The Kinetics and Mechanism of the Acid-Catalyzed  
Hydrolysis of Esters in Water. III. The Influence of  
LiCl on the Neutral Hydrolysis of  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  and  
 $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

I. Talvik

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 30, 1965.

S u m m a r y

In the previous paper<sup>1</sup> we calculated the constants of the neutral and acid hydrolysis of  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  and  $\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  at the temperature of 60°C.

In the present paper the influence of LiCl on the neutral hydrolysis rate of  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  and  $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  at the temperature of 60°C is considered. It was found that LiCl increases the rate of the reaction of the neutral hydrolysis of these esters in water as well as HCl.

From this fact we can conclude that in water HCl does not act as a catalyst, but the increase in the rate of hydrolysis is due to the salt effect. Thus the question whether the acid hydrolysis is  $A_{AC}^{1,2}$  or  $A_{AC}^2$  no longer arises.

Considering the neutral hydrolysis of  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  and  $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  as  $B_{AC}^{2,3}$  the effect of LiCl and HCl on neutral hydrolysis is understood (See e.g.<sup>4</sup>).

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Эликооли, 18

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том II, вып. 4(6), декабрь 1965 г.  
На русском и английском языках

---

Редактор А.И. Тальвик  
Корректор М.В. Куклина

---

Ротапринт ТГУ. 1965. Печ. л. 14,56 (условных 13,2)  
Учет.-издат. л. 13,1. Тираж 600. Сдано в печать  
25/XII-1965 г. МВ - II767. Заказ № 522.

Цена 1 руб.

## ИЗВЕЩЕНИЕ

Научный Совет АН УССР по теории химического строения, кинетике и реакционной способности и Научный Совет АН СССР по теории химического строения, реакционной способности, кинетике и катализу созывают в г. Киеве 27.IX – I.X 1966 года совещание по проблеме "Роль сольватации в химических реакциях".

На Совещании предполагается поставить общие доклады и краткие сообщения, в которых обсуждается роль сольватации в элементарных актах образования и превращения, ионных пар, ионов карбония и карбанионов, влияние сольватации на реакционную способность органических ионов и радикалов, роль сольватации в молекулярных реакциях и в реакциях неорганических ионов и координационных соединений, а также в корреляционных соотношениях между кинетическими факторами реакций и термодинамическими эффектами, обусловленными сольватацией.

Число докладов, принятых для прочтения, будет ограничено, с тем чтобы предоставить больше времени для дискуссии

Оргкомитет приглашает желающих принять участие в Совещании. Тезисы предлагаемых докладов /вместе с необходимыми для публикации документами/ следует прислать в Оргкомитет не позднее 10 марта 1966 года.

Адрес Оргкомитета: Киев-30, Владимирская 55, Институт органической химии АН УССР.

ОРГКОМИТЕТ

## К СВЕДЕНИЮ ПОДПИСЧИКОВ!

За подписку на "Реакционную способность органических соединений" за 1966 г. просим Вас перевести по почте руб.5.- за каждый заказанный экземпляр (авиапочтой рубл.5-50) по адресу: Эст.ССР, г.Тарту, ул.В.Кингисеппа 16, ТГУ, кафедра органической химии, В.А.Пальму.

УЧРЕЖДЕНИЯМ: если такой перевод денег невозможен по формальным соображениям, просим заполнить и прислать по указанному адресу прилагаемый бланк (отрезать по линии):

---

---

(название учреждения)

Просим выслать нам в 1966 г. \_\_\_\_\_ экз. сборника "Реакционная способность органических соединений". Оплату гарантируем наложенным платежом:

а) всей суммы годовой подписки при получении I-го выпуска;

б) при получении каждого очередного выпуска. (ненужное зачеркнуть).

---

(подпись)



Цена 1 руб.